



# Les isotopes cosmogéniques $^3\text{He}$ et $^{10}\text{Be}$ dans les minéraux mafiques : développements analytiques, calibration et nouvelles applications

P.-H. Blard

## ► To cite this version:

P.-H. Blard. Les isotopes cosmogéniques  $^3\text{He}$  et  $^{10}\text{Be}$  dans les minéraux mafiques : développements analytiques, calibration et nouvelles applications. Géologie appliquée. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2006. Français. NNT : . tel-00403000

**HAL Id: tel-00403000**

**<https://theses.hal.science/tel-00403000>**

Submitted on 8 Jul 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**CRPG**



**UNIVERSITE PAUL CEZANNE - AIX-MARSEILLE III**  
**Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de**  
**l'Environnement (Aix en Provence)**  
**Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy)**

## **THESE**

**Présentée pour l'obtention du**  
**Doctorat de l'Université Paul Cézanne**

*Discipline : Sciences de la Terre*

*Ecole Doctorale : Géosciences de l'Environnement*

# **Les isotopes cosmogéniques $^3\text{He}$ et $^{10}\text{Be}$ dans les minéraux magmatiques : développements analytiques, calibration et nouvelles applications**

par

**Pierre-Henri BLARD**

---

**Soutenance prévue le 30 juin 2006 au CEREGE**

### **Composition du jury :**

<b>Dr. Mark KURZ</b>	Rapporteur	Woods Hole Oceanographic Institution, USA
<b>Dr. Manuel MOREIRA</b>	Rapporteur	Univ. Paris VII – Denis Diderot, IPGP, Paris
<b>Pr. Bruno HAMELIN</b>	Examineur	Univ. Paul Cézanne, CEREGE, Aix-en-Provence
<b>Pr. Bernard MARTY</b>	Examineur	INPL, CRPG, Nancy
<b>Pr. Didier BOURLES</b>	Directeur	Univ. Paul Cézanne, CEREGE, Aix-en-Provence
<b>Dr. Jérôme LAVE</b>	Directeur	Univ. Joseph Fourier, LGCA, Grenoble
<b>Dr. Raphaël PIK</b>	Directeur	INPL, CRPG, Nancy

## Résumé

Pour améliorer la fiabilité des cosmonucléides en géomorphologie, la technique standard d'analyse du  $^3\text{He}$  cosmogénique ( $^3\text{He}_c$ ) a été affinée et un nouveau protocole de traitement chimique a été développé pour le  $^{10}\text{Be}_c$  dans les minéraux mafiques. Leur application à des coulées basaltiques conduit à proposer de nouveaux taux de production de  $128 \pm 5 \text{ at.g}^{-1}.\text{a}^{-1}$  pour le  $^3\text{He}_c$  dans les olivines et de  $4.4 \pm 0.6 \text{ at.g}^{-1}.\text{a}^{-1}$  pour le  $^{10}\text{Be}_c$  dans les clinopyroxènes.

L'approche couplée datation  $^3\text{He}_c$  – modélisation numérique a aussi permis d'établir un âge de  $17.5 \pm 1.5 \text{ ka}$  et un refroidissement de  $7 \pm 1^\circ\text{C}$  pour le dernier maximum glaciaire (DMG) du volcan Mauna Kea (Hawaii).

Enfin, de nouvelles méthodes ont été mises au point pour estimer des paléoaltitudes, des paléo-taux d'érosion ou le taux d'émission des laves.

**Mots clefs :** isotopes cosmogéniques,  $^3\text{He}$ ,  $^{10}\text{Be}$ , taux de production, méthodes analytiques, chronologie glaciaire, paléoclimatologie, Hawaii, Mt Etna, exposition ancienne et fossile, paléoaltimétrie

## Abstract

To improve the accuracy of cosmogenic nuclides-based methods, the standard routine for cosmogenic  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}_c$ ) measurement has been refined and a new chemical treatment has been developed for  $^{10}\text{Be}_c$  in mafic minerals. Their application on basaltic flows allowed new reference production rates of  $128 \pm 5 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  and  $4.4 \pm 0.6 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  to be proposed for  $^3\text{He}_c$  in olivines and  $^{10}\text{Be}_c$  in clinopyroxenes, respectively.

Coupling  $^3\text{He}_c$  dating and numerical simulations, an age of  $17.5 \pm 1.5 \text{ ka}$  and an associated cooling of  $7 \pm 1^\circ\text{C}$  have been estimated for the last glacial maximum (LGM) of the Mauna Kea volcano (Hawaii).

Finally, new methods allowing estimation of paleoaltitudes, paleoerosion rates and lava flow emission rates have been developed using the potentialities of ancient cosmic rays exposures.

**Keywords:** cosmogenic nuclides,  $^3\text{He}$ ,  $^{10}\text{Be}$ , production rates, analytical protocol, glacial chronology, paleoclimatology, Hawaii, Mt Etna, ancient and fossil exposure, paleoaltimetry

*Que dites-vous ?... C'est inutile ?... Je le sais !  
Mais on ne se bat pas dans l'espoir du succès !  
Non ! non, c'est bien plus beau lorsque c'est inutile !*

Edmond Rostand, *Cyrano de Bergerac*



## Remerciements

En tout premier lieu, je tiens à exprimer ma reconnaissance la plus chaleureuse envers la personne sans laquelle la folie d'embarquer pour cette aventure de 3 ans et demi ne m'aurait pas traversé l'esprit : Raphaël Pik. Raph, avant de te connaître, je n'aurais jamais imaginé être capable de prendre autant de plaisir à passer 37 nuits blanches et 2 mois d'été enchaîné à un spectromètre de masse, aussi mignon soit-il. Tu as su me donner la passion. Je ne l'oublierai jamais. Et je ne dis pas ça uniquement parce tu m'as permis de découvrir des endroits aussi merveilleux que l'Ethiopie ou la Sicile !

Didier Bourlès m'a accueilli dans son laboratoire du CEREGE comme on ouvre la porte de sa maison à un ami. Il m'a communiqué une joie de vivre et un enthousiasme qui ne sont jamais superflus pour un novice découvrant le milieu de la recherche. Je lui suis particulièrement reconnaissant d'avoir fait le pari de m'accueillir en m'offrant une bourse de thèse.

Jérôme Lavé m'a fait découvrir combien la quête des limites de l'absolu pouvait être productive en science. Il m'a également initié à la géologie glaciaire en m'emmenant gambader sur les plus grands volcans du monde, à Hawaï. Son apprentissage de la modélisation numérique a aussi été pour moi extrêmement profitable. Et aussi, je tiens à lui demander pardon si j'ai pu être encore plus tatillon que lui parfois... je dois avouer avoir moi aussi éprouvé beaucoup de bonheur à explorer les limites des raisonnements. Bien que ce soit parfois épuisant, je te remercie de m'avoir donné ce goût de l'absolu, Jérôme !

Je remercie chaleureusement les rapporteurs de ce manuscrit, Mark Kurz et Manuel Moreira, ainsi que Bernard Marty et Bruno Hamelin qui ont consacré du temps à l'évaluation de mon travail en acceptant de faire partie du jury de thèse.

En particulier, je tiens à exprimer ma gratitude à Bernard Marty pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire gaz rares du CRPG et offert du temps d'analyse sur le 5400. Je n'oublierai pas combien son aide précieuse et ses conseils m'ont fait progresser dans le difficile apprentissage de la géochimie des gaz rares. Ma reconnaissance va également vers Pete Burnard qui m'a appris comment construire un spectromètre de masse qui « *marchera un jour* ». Il a toujours fait preuve d'une gentillesse et d'une patience infinie pour corriger mon anglais imparfait. J'ai beaucoup apprécié l'encadrement et l'aide de Laurent Zimmermann (malgré son ignorance des choses du football). Il m'a souvent sauvé de situations ubuesques et désespérées ! Merci Laurent ! En pensant au laboratoire gaz rares du CRPG, ma

reconnaissance se tourne aussi vers Bouchaïb, Pierre, Julien et Pascal. Au CEREGE, Régis Braucher m'a enseigné toutes les « ficelles » inhérentes à la chimie du béryllium. Je tiens aussi à remercier Lucilla Benedetti, pour m'avoir fait participer aux réunions et aux voyages de l'équipe CRONUS, dont je ne fais pourtant pas partie. Je remercie enfin tous les collègues de laboratoire qui m'ont aidé par leur expertise technique ou par leurs conseils avisés... en espérant qu'ils me pardonneront de ne pas pouvoir les citer tous ici.

Mes pensées les plus chaleureuses sont aussi pour mes camarades de galères doctorales, qui ont ramé avec moi au CEREGE : Barbara, Adrien, Cécile, Irene, Christine, Agnès C., Guillaume R., Mélanie, Guillaume L., Benoît, Sophie, Pierre, Julien, Carmen, Laurent, Grégoire, Véronique, et au CRPG : Sophie, Laure, Eric, Sandrine, Agnès B., Reika, Mickaël, Céline.

Je félicite en particulier mes camarades de bureau du CEREGE. Luigi, ti ringrazio per avermi sopportato molto tempo (ouf, c'est bientôt fini !)... e forza Napoli ! De même, Mariette, sache que je suis désolé pour les 3642 fois où le téléphone a sonné par ma faute.

Mes amis dispersés aux quatre coins de la France, de l'Europe ou du monde m'ont beaucoup aidé par leur mails, leur humour ou tout simplement leur présence qui réussit à transcender les milliers de kilomètres : Alice, Pauline, Fred, Philippe, Hervé (soixante-dix, quatre-vingts, quatre-vingt-dix), Gilles, K6, Laurent, Pierre, Bilou (oooh la belle sautée !)... Vous êtes dans mon cœur !

Je remercie Yves pour avoir partagé avec moi son appartement pendant les 4 mois d'un hiver nancéien particulièrement rude (oui, oui, cette saison dure plus de 3 mois là bas, des preuves météorologiques irréfutables existent !...). Olivier, je crois que j'ai passé une des plus belle année de ma vie depuis que je partage avec toi cet appartement aixois mythique ! Que de soirées et nuits mémorables en votre compagnie ! Je lève mon verre bien haut pour vous ! Et j'en profite ainsi pour faire un clin d'œil à tous les membres du club apéro du lundi.

François et Anne, vous avez eu la gentillesse de supporter un autiste enfermé dans sa thèse pendant 6 mois. Votre soutien et votre affection ont été des cadeaux aussi précieux qu'inespérés. Je ne l'oublierai pas !

Julie... pfff...voilà, voilà, voilà... tout ça quoi ... vivent les castors !

Et enfin, je ne pourrais finir sans dire combien la découverte du monde des piverts me comble et m'émerveille un peu plus chaque jour...

## Résumé

L'amélioration de la précision et de la justesse des techniques basées sur les isotopes cosmogéniques passe par la mise au point de nouveaux protocoles analytiques, l'affinement des méthodes existantes et la calibration de leurs taux de production. Des tests spécifiques ont ainsi permis d'améliorer la technique standard d'analyse du  $^3\text{He}$  cosmogénique ( $^3\text{He}_c$ ) dans les olivines et les pyroxènes, grâce à l'identification d'une perte de  $^3\text{He}_c$  lors de l'étape préliminaire de broyage. De même, un nouveau protocole de traitement chimique a été mis au point pour la mesure du  $^{10}\text{Be}_c$  *in situ* dans ces minéraux. L'utilisation de ces méthodes affinées sur des phénocristaux naturels conduit à proposer de nouveaux taux de production de  $128 \pm 5 \text{ at.g}^{-1}.\text{a}^{-1}$  pour le  $^3\text{He}_c$  dans les olivines et de  $4.4 \pm 0.6 \text{ at.g}^{-1}.\text{a}^{-1}$  pour le  $^{10}\text{Be}_c$  dans les clinopyroxènes. Ces valeurs sont obtenues par calibration sur des coulées basaltiques du Mt Etna (Sicile,  $38^\circ\text{N}$ ), du Mauna Loa et du Mauna Kea (Hawaii,  $19^\circ\text{N}$ ) qui ont été datées par K-Ar ou  $^{14}\text{C}$  entre  $1.47 \pm 0.05$  et  $149 \pm 23 \text{ ka}$ .

La fiabilité de la méthode de datation par  $^3\text{He}_c$  a été mise à profit pour établir avec précision la chronologie du dernier retrait glaciaire du Mauna Kea (Hawaii). L'âge du dernier maximum glaciaire (DMG) local a été contraint entre 19 et 16 ka. Ces datations ont de plus été valorisées par simulation numérique des conditions paléoclimatiques. Il a ainsi été établi que le refroidissement en haute altitude ( $> 3000 \text{ m}$ ) du Pacifique Central était de l'ordre de  $7 \pm 1^\circ\text{C}$  au DMG. Le réchauffement post glaciaire n'a été significatif qu'à partir de  $\sim 15 \text{ ka}$ , ce résultat confirmant le comportement isolé de cette zone par rapport au reste du Pacifique.

Enfin, il a été montré que les objets géologiques ayant enregistré des expositions anciennes (ou fossiles) ont le potentiel pour quantifier des paramètres aussi variés que la mesure de paléoaltitudes, de paléo-taux d'érosion ou la vitesse d'émission des grandes provinces volcaniques. Les incertitudes et les limites de ces nouvelles méthodes ont été à la fois évaluées par simulation numérique et testées sur des objets géologiques.

## Abstract

Improving precision and accuracy of the techniques based on cosmogenic nuclides requires new analytical protocols, amelioration of existing routines and precise calibration of production rates. Specific tests allowed improving the standard technique for the analysis of cosmogenic  $^3\text{He}_c$  ( $^3\text{He}_c$ ) in olivines and clinopyroxenes, by evidencing a  $^3\text{He}_c$  loss during the preliminary crushing step. Similarly, a new chemical treatment has been developed for the measurement of *in situ*  $^{10}\text{Be}_c$  in mafic minerals. Using these refined methods on natural phenocrysts, new reference production rates of  $128 \pm 5 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  and  $4.4 \pm 0.6 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  are proposed for  $^3\text{He}_c$  in olivines and  $^{10}\text{Be}_c$  in clinopyroxenes, respectively. These rates have been yielded from natural calibration on basaltic lava flows from Mt Etna (Sicily,  $38^\circ\text{N}$ ), Mauna Loa and Mauna Kea (Hawaii,  $19^\circ\text{N}$ ) independently dated by K-Ar or  $^{14}\text{C}$  between  $1.47 \pm 0.05$  and  $149 \pm 23 \text{ ka}$ .

The accuracy of the  $^3\text{He}_c$  dating method allowed a precise chronology of the last glacial retreat of Mauna Kea (Hawaii) to be established. The age of the local last glacial maximum (LGM) has been constrained between 16 and 19 ka. Numerical simulations moreover allowed paleoclimatic conditions to be reconstructed. The amplitude of high altitude ( $> 3000 \text{ m}$ ) cooling was thus  $7 \pm 1^\circ\text{C}$  during the LGM. The subsequent post glacial warming occurred  $\sim 15 \text{ ka}$ . Such result confirms the behaviour of this zone is disconnected from the other Pacific regions.

Finally, it has been demonstrated that geological objects that have experienced ancient (or fossil) exposure episodes are able to quantify a great variety of parameters, such as paleoaltitudes, paleo-erosion rates, or lava flow emission rates. The uncertainties and limitations of these new methods have been assessed both by numerical simulations and testing on geological targets.





# Table des matières

## CHAPITRE I – INTRODUCTION : LES ISOTOPES COSMOGENIQUES EN GEOMORPHOLOGIE – PROBLEMATIQUE

<b>1</b>	<b>PREAMBULE.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>RAYONNEMENT COSMIQUE ET PRODUCTION DES COSMONUCLEIDES.....</b>	<b>4</b>
2.1	LES RAYONNEMENTS COSMIQUES PRIMAIRE ET SECONDAIRE .....	4
2.1.1	<i>Influence du champ magnétique terrestre .....</i>	4
2.1.2	<i>Influence de l'atmosphère – cascade réactionnelle et atténuation.....</i>	5
2.2	FACTEURS DE CORRECTION GEOGRAPHIQUE .....	8
<b>3</b>	<b>LES ISOTOPES COSMOGENIQUES DANS LES ECHANTILLONS GEOLOGIQUES – SYSTEMES ETABLIS .....</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>EQUATIONS DE PRODUCTION – APPLICATIONS GEOMORPHOLOGIQUES .....</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>PROBLEMATIQUES ABORDEES - PLAN DE L'ETUDE.....</b>	<b>13</b>

## CHAPITRE II – METHODES ANALYTIQUES

<b>1</b>	<b>ECHANTILLONNAGE ET EXTRACTION DES PHASES ANALYSEES.....</b>	<b>16</b>
1.1	CHOIX DU SYSTEME « MINERAL – ISOTOPE COSMOGENIQUE » .....	16
1.2	STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE .....	17
1.3	EXTRACTION DES MINERAUX .....	18
1.3.1	<i>Broyage .....</i>	18
1.3.2	<i>Tamissage .....</i>	19
1.3.3	<i>Séparation magnétique préliminaire.....</i>	19
1.3.4	<i>Liqueurs denses .....</i>	19
1.3.5	<i>Séparation magnétique fine au Frantz .....</i>	20
1.3.6	<i>Tri manuel .....</i>	21
<b>2</b>	<b>ANALYSE DU <sup>3</sup>HE COSMOGENIQUE .....</b>	<b>22</b>
2.1	CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DE L'HELIUM .....	23
2.2	EXTRACTION, PURIFICATION ET ANALYSE DE L'HELIUM PAR SPECTROMETRIE DE MASSE GAZ RARES .....	25
2.2.1	<i>Extraction du gaz magmatique par broyage in vacuo.....</i>	26
2.2.2	<i>Extraction du gaz magmatique par fusion in vacuo dans un four HT.....</i>	27
2.2.3	<i>Ligne de purification .....</i>	32
2.2.4	<i>Analyse isotopique et élémentaire au spectromètre de masse VG5400.....</i>	34
2.2.5	<i>Détermination de la sensibilité du spectromètre de masse .....</i>	36
2.2.6	<i>Calcul de l'abondance .....</i>	38
2.2.7	<i>Détermination des incertitudes analytiques .....</i>	38
2.3	LE CALCUL DU <sup>3</sup> HE COSMOGENIQUE FACE A LA DIVERSITE DES CAS NATURELS.....	42
2.3.1	<i>Influence de la contribution de <sup>3</sup>He magmatique sur la précision de la détermination de <sup>3</sup>He cosmogénique .....</i>	42
2.3.2	<i>Méthodes de correction de la composante de <sup>4</sup>He* radiogénique .....</i>	44
2.3.3	<i>Méthodes par isochrones cosmogéniques .....</i>	51
<b>3</b>	<b>ANALYSE DU <sup>10</sup>BE COSMOGENIQUE DANS LES OLIVINES ET LES PYROXENES.....</b>	<b>59</b>

# CHAPITRE III – MISE EN EVIDENCE DE LA PERTE D’HELIUM COSMOGENIQUE PAR BROyage DES PHENOCRISTAUX RECALIBRATION DES TAUX DE PRODUCTION DE $^3\text{He}_c$

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>65</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAL AND METHODS.....</b>	<b>66</b>
2.1	SAMPLES.....	66
2.1.1	<i>Etna volcano samples.....</i>	<i>66</i>
2.1.2	<i>Mauna Loa and Mauna Kea (Hawaii) samples.....</i>	<i>66</i>
2.2	COSMOGENIC $^3\text{He}$ MEASUREMENT – TESTS PERFORMED TO ASSESS $^3\text{He}_c$ LOSS FROM THE FINE FRACTION.....	71
<b>3</b>	<b>RESULTS.....</b>	<b>74</b>
3.1	MAGMATIC RATIO FOR MAUNA KEA AND MAUNA LOA FLOWS.....	76
3.2	GRANULOMETRIC DISTRIBUTION OF THE POWDERED FRACTION .....	76
3.3	EVIDENCE OF COSMOGENIC $^3\text{He}$ LOSS DURING THE CRUSHING-STEP .....	77
<b>4</b>	<b>DISCUSSION.....</b>	<b>79</b>
4.1	MECHANISMS INVOLVED IN THE $^3\text{He}_c$ RELEASE .....	79
4.2	COMMENTS ON FUTURE PRACTICE .....	80
4.3	REVISED ESTIMATE OF SLHL $\text{P}_3$ .....	81
4.3.1	<i>Calculation.....</i>	<i>81</i>
4.3.2	<i>Results .....</i>	<i>84</i>
4.4	EMPIRICAL ATMOSPHERIC ATTENUATION LENGTH ESTIMATE (FROM 2400 TO 4000 M).....	86
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>87</b>

# CHAPITRE IV – MESURE DU $^{10}\text{Be}_c$ IN SITU DANS LES PHENOCRISTAUX MAPHIQUES: DECONTAMINATION METEORIQUE ET CALIBRATION DES TAUX DE PRODUCTION

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>95</b>
<b>2</b>	<b>GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLES .....</b>	<b>96</b>
2.1	GEOLOGICAL SETTING .....	96
2.2	LAVA FLOWS AGES .....	99
<b>3</b>	<b>METHODS.....</b>	<b>101</b>
3.1	MINERALS EXTRACTION .....	101
3.2	$^{10}\text{Be}$ DECONTAMINATION .....	103
3.3	CLEANING PROCEDURE DESCRIPTION.....	103
<b>4</b>	<b>RESULTS.....</b>	<b>105</b>
<b>5</b>	<b>DISCUSSION.....</b>	<b>108</b>
5.1	CALCULATION OF $^{10}\text{Be}$ PRODUCTION RATES .....	108
5.2	COMPARISON WITH SIMULATED PRODUCTION RATES.....	110
<b>6</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>111</b>

# CHAPITRE V – CHRONOLOGIE DU DERNIER RETRAIT GLACIAIRE DU MAUNA KEA (HAWAII, PACIFIQUE CENTRAL) ETABLIE PAR DATATION $^3\text{He}$ COSMOGENIQUE IMPLICATIONS PALEOCLIMATIQUES POUR LE PACIFIQUE CENTRAL

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>120</b>
<b>2</b>	<b>GEOLOGICAL AND GEOMORPHIC SETTINGS - METHODS.....</b>	<b>121</b>
2.1	SAMPLING.....	121
2.2	COSMOGENIC $^3\text{He}$ MEASUREMENT .....	123
<b>3</b>	<b>COSMOGENIC <math>^3\text{He}</math> RESULTS – GLACIAL CHRONOLOGY.....</b>	<b>124</b>
<b>4</b>	<b>DISCUSSION – PALEOCLIMATIC IMPLICATIONS .....</b>	<b>128</b>

## CHAPITRE VI – APPLICATIONS DES EXPOSITIONS ANCIENNES : THEORIE, TECHNIQUES ET LIMITES

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>140</b>
<b>2</b>	<b>THEORETICAL BASIS.....</b>	<b>141</b>
2.1	FOSSIL EXPOSED SURFACES (CASES 1, 2 AND 3) .....	142
2.1.1	<i>Definitions.....</i>	<i>142</i>
2.1.2	<i>Potential applications .....</i>	<i>145</i>
2.2	FORMATIONS BEARING INHERITED TCN (CASES 4 AND 5) .....	149
2.2.1	<i>Definitions.....</i>	<i>149</i>
2.2.2	<i>Potential applications .....</i>	<i>149</i>
<b>3</b>	<b>EXAMPLES OF APPLICATIONS .....</b>	<b>151</b>
3.1	APPLICATIONS OF FOSSIL EXPOSED SURFACES .....	151
3.1.1	<i>Testing the paleoaltimetry method (case 1) on fossil exposed basalts of Mount Etna (Blard et al., 2005) <b>Erreur ! Signet non défini.</b></i>	
3.1.2	<i>Measuring local paleoerosion rates (case 2) using the fossil exposed surface of Fish Canyon Tuff (Libarkin et al., 2002).....</i>	<i>153</i>
3.2	APPLICATIONS OF FORMATIONS BEARING INHERITED TCN – MEASURING PALEOEROSION RATES OF A WHOLE CATCHMENT (CASE 4) (SCHALLER ET AL., 2002).....	155
<b>4</b>	<b>DISCUSSION - GEOLOGICAL AND ANALYTICAL LIMITATIONS .....</b>	<b>155</b>
4.1	GEOLOGICAL CONSTRAINS - AVAILABILITY OF SUITED GEOLOGICAL TARGETS .....	155
4.2	DETECTION LIMITS AND UNCERTAINTIES .....	157
4.2.1	<i>Paleoaltimetry (case 1) .....</i>	<i>157</i>
4.2.2	<i>Paleoerion rates .....</i>	<i>160</i>
4.2.3	<i>Lava emission rates (case 3) .....</i>	<i>162</i>
<b>5</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>163</b>

## CHAPITRE VII – <sup>3</sup>HE COSMOGENIQUE FOSSILE DANS DES COULEES BASALTIQUES DU MONT ETNA (SICILE, 38°N) DATEES PAR K-AR : EVALUATION D'UN NOUVEAU PALEOALTIMETRE

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>170</b>
<b>2</b>	<b>METHODS.....</b>	<b>171</b>
2.1	PALEOALTIMETER THEORETICAL BASIS .....	171
2.2	GEOLOGICAL SETTING AND SAMPLE DESCRIPTION .....	175
2.3	K-AR DATING .....	178
2.4	COSMOGENIC <sup>3</sup> He MEASUREMENT .....	179
<b>3</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION.....</b>	<b>181</b>
3.1	K-AR AGES .....	181
3.2	COSMOGENIC <sup>3</sup> He RESULTS .....	183
3.3	ALTITUDE CALCULATION.....	187
3.3.1	<i>Production rate to altitude conversion.....</i>	<i>187</i>
3.3.2	<i>Altitudes inferred from unshielded samples .....</i>	<i>189</i>
3.3.3	<i>Altitudes inferred from couples of superimposed lava flows.....</i>	<i>190</i>
<b>4</b>	<b>RESOLUTION OF THE PROPOSED PALEOALTIMETER.....</b>	<b>190</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>195</b>

## CHAPITRE VIII - CONCLUSION..... 197

## BIBLIOGRAPHIE ..... 201

## ANNEXE – PLANS DU FOUR HAUTES TEMPERATURES CONCU AU CRPG ..... 215

# Table des figures

I.1 Devenir des nucléons du rayonnement galactique primaire à proximité du champ magnétique de la Terre .....	5
I.2 Cascade des réactions nucléaires produisant les particules secondaires à partir d'une particule primaire .....	6
II.1 Photos du séparateur Frantz du CRPG (Nancy).....	21
II.2 Résultat du tri manuel de phénocristaux d'olivines et de clinopyroxènes .....	22
II.3 Distribution granulométrique d'un échantillon d'olivines ayant subi 3 min de broyage (300 coups).....	26
II.4 Schéma de réalisation des nacelles en Mo pour le four hautes températures.....	28
II.5 Exemple de loi empirique T vs I obtenue pour l'une des nacelles en molybdène par calibration au pyromètre optique.....	29
II.6 Photos du four haute température conçu au CRPG .....	30
II.7 Schéma de la ligne d'extraction et de purification « Genesis ».....	31
II.8 Photo de la ligne d'extraction et de purification « Genesis » .....	32
II.9 Schéma du spectromètre de masse gaz rares VG 5400 .....	34
II.10 Influence de la pression du gaz analysé sur la sensibilité du VG5400 constatée sur une période de trois semaines d'analyse en mars 2004 .....	36
II.11 Evolution de la sensibilité au $^3\text{He}$ en A/Torr sur une durée de 38 jours en juillet-août 2005 .....	39
II.12 Simulation de l'incertitude relative sur la concentration en $^3\text{He}$ .....	40
II.13 Simulation de la valeur de l'incertitude relative sur $^3\text{He}$ cosmogénique en fonction a) de la teneur en $^4\text{He}$ magmatique et b) de la proportion de $^3\text{He}$ magmatique dans les phénocristaux analysés .....	42
II.14 Bilan de la production de $^4\text{He}^*$ radiogénique au sein des phénocristaux.....	44
II.15 Simulation de l'influence de la teneur en $^4\text{He}^*$ radiogénique sur l'incertitude relative associée à la détermination du $^3\text{He}$ cosmogénique ( $\sigma_{\text{cosmo}}/{}^3\text{He}_{\text{cosmo}}$ ) .....	47
II.16 Isochrone cosmogénique expérimentale régressée à partir de 5 aliquots provenant de 2 échantillons de surface (SI 3 et SI 40) de la coulée de Solichiatta.....	54
III.1 Satellite image (Spot) of Big Island (Hawaii) and samples locations.....	67
III.2 Photos of several sampled ropy flow surfaces (ML1A, ML10, MK4) .....	68
III.3 Size distribution of the powdered fraction ( $< 140 \mu\text{m}$ ).....	77
III.4 Plot of the cosmogenic $^3\text{He}$ concentration of the fine ( $< 0.14 \text{ mm}$ ) <i>versus</i> the coarse ( $0.14\text{-}1 \text{ mm}$ ) fractions.....	78
III.5 Compilation of SLHL $^3\text{He}_c$ production rates.....	84
III.6 Empirical atmospheric attenuation length derived from the cosmogenic $^3\text{He}$ concentrations measured on a single flow ( $\sim 1500 \text{ yr}$ ) altitudinal profile (from 2400 to 4000 m)....	87
IV.0 Image au microscope électronique à balayage d'un clinopyroxène altéré en conditions tropicales humides ( $\text{N}^{\text{elle}}$ Calédonie) .....	91
IV.1 Location and geomorphologic setting of the sampled lava flows.....	99
IV.2 Surficial $^3\text{He}_c$ concentrations <i>vs</i> ages of the surfaces.....	100

IV.3 Schematic representation of the atmospheric decontamination procedure developed for in situ cosmogenic $^{10}\text{Be}$ measurement in mafic phenocrysts .....	105
IV.4 Cleaning by step dissolution of sample SI27a .....	108
V.0 Dynamique de l'écoulement glaciaire et définition des zones d'ablation et d'accumulation .....	116
V.1 A) Location of the Pohakuloa gulch on Mauna Kea	
B) Moraines extents (M0 in orange, M1 in red, M2a-b in blue) and locations of sampled boulders .....	121
V.2 Plot of $^3\text{He}_c$ concentration vs. the cobbles/boulders size of the M2a-b recessional moraines .....	126
V.3 (A) SST recorded in Hawaii (21°N) from 24 to 12 ka using alkenone unsaturation index $\text{U}^{\text{K}}_{37}$ ; (B) Glacial retreat chronology of the Pohakuloa gulch established by cosmogenic $^3\text{He}$ dating of moraines and $^{14}\text{C}$ dating .....	127
V.4 (A) Modelisation of the maximal glacier extension in the Pohakuloa gulch (~3200 m); (B) Present-day (in green) and LGM (in blue) mass balance (MB) vs. elevation .....	129
V.5 Modern mean annual T (°C) vs. altitude (m) .....	130
V.6 Modern annual precipitation (mm) vs. altitude (m) .....	131
V.7 Plot of paleoclimatic conditions couples able to reproduce the LGM glacier extent .....	132
VI.1 Theoretical scheme of the potentialities offered by fossil exposed surfaces .....	143
VI.2 Theoretical evolution of $^3\text{He}$ and $^{10}\text{Be}$ concentrations in fossil exposed surfaces .....	144
VI.3 Theoretical scheme of potentialities offered by formations bearing inherited TCN ....	149
VI.4 Comparison between elevations derived from fossil exposures and sampling altitudes: an example from Mt Etna volcano .....	153
VI.5 Simulations of the altitudinal precision expected using the method based on fossil exposed surfaces .....	159
VI.6 Maximum detectable erosion rates for several cosmogenic systems measured within rocks bearing inherited TCN .....	161
VII.1 Methodology of the paleoaltimeter .....	171
VII.2 Theoretical evolution of $^3\text{He}$ and $^{10}\text{Be}$ concentrations at the top and at the middle (150 cm) of a lava flow from eruption (t1) to present .....	173
VII.3 Location of sampled sites on Mount Etna (Sicily) .....	176
VII.4 Logs of sampling sites dedicated to the “fossil” cosmogenic record .....	177
VII.5 Cosmogenic-derived altitudes vs sampling elevations .....	189
VII.6 (a) Altitudinal imprecision (m) against the volcano age; (b) Influences of (i) erosion and of (ii) the exposure age uncertainty .....	192
VII.7 Simulated smoothing effects of the “fossil” exposure duration on past neutron flux fluctuations .....	194

# Liste des tables

I.1 Systemes isotopes cosmogeniques minéraux pour lesquels il existe un protocole de mesure valide ( <i>ou en developpement</i> ) .....	11
II.1 Principales origines des isotopes 3 et 4 de l'hélium dans les phenocristaux maphiques .	23
III.1 Samples description.....	70
III.2 Chemical composition (% weight) of the analyzed phenocrysts from electron microprobe measurements on ~8 grains for each sample and simulated SLHL $^3\text{He}_c$ production rates. ....	73
III.3 Helium results and calculated $^3\text{He}_c$ concentrations .....	75
III.4 Calculated Sea Level High Latitude $^3\text{He}_c$ production rates (SLHL P <sub>3</sub> ) .....	83
IV.1 Samples description and locations - K-Ar and $^3\text{He}_c$ data .....	98
IV.2 Major elements composition (weight %) and theoretical simulated SLHL $^{10}\text{Be}$ production rates .....	102
IV.3 AMS $^{10}\text{Be}$ data and computed $P_{10}^{\text{SLHL}}$ production rates .....	107
V.1 Samples locations, cosmogenic $^3\text{He}$ data and inferred exposure ages .....	125
VI.1 Measurements or assumptions required by both geological endmembers targets (Fossil exposed surfaces and formations bearing inherited TCN) for each applications of ancient exposures.....	141
VI.2 Summary of the applications that can theoretically be achieved by the main TCN systems within different formations .....	148
VII.1 Samples location and description .....	175
VII.2 K-Ar dating results .....	182
VII.3 Radiogenic $^4\text{He}^*$ determination.....	184
VII.4 $^3\text{He}$ cosmogenic results and altitudes calculation.....	186
VII.5 Major element composition (% weight) from electron microprobe measurements on 10 grains for each sample and predicted SLHL $^3\text{He}_c$ production rates + Corrections for geomagnetic variations.....	187

# **Chapitre I**

## **Introduction**

### **Les isotopes cosmogéniques en géomorphologie**

#### **Problématique**



## 1 Préambule

Par leur capacité à quantifier une grande variété de processus de surfaces, les isotopes cosmogéniques ont littéralement révolutionné la géomorphologie quantitative. Aussi, depuis 20 ans, a-t-on assisté à une explosion du nombre d'études traitant des isotopes produits *in situ* dans les roches de surface. Cette tendance n'aurait pas été possible sans les améliorations significatives accomplies au début des années 80 par la spectrométrie de masse par accélérateurs (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) et les spectromètres de masse à source gazeuse (de type Nier). Ces avancées technologiques ont en particulier permis d'abaisser considérablement les limites de détection analytiques. La quantité d'échantillon nécessaire a ainsi pu être divisée par des facteurs compris entre  $10^3$  à  $10^4$ . A titre d'exemple, pour mesurer avec une précision raisonnable une teneur en  $^{10}\text{Be}$  *in situ* de  $10^6 \text{ at.g}^{-1}$ , les techniques de comptage alpha exigeaient de travailler avec plusieurs tonnes de minéraux, alors que l'AMS se contente de quelques centaines de grammes ! Une amélioration de cette ampleur a ainsi ouvert la porte à des applications géologiques dont la réalisation était jusqu'alors utopique.

Néanmoins, la mesure de la concentration en isotopes cosmogéniques d'un échantillon géologique n'est pas directe dans la plupart des cas, du fait de la nécessité de discriminer le signal cosmogénique *in situ* des autres composantes du même isotope. De plus, les contraintes physiques ou géochimiques inhérentes à certains systèmes minéraux peuvent parfois exiger de longues préparations chimiques avant la mesure au spectromètre de masse. Lorsque ces contraintes ne sont pas rédhibitoires à la mesure, c'est parfois l'absence de protocole adapté qui empêche d'utiliser les isotopes cosmogéniques *in situ* dans des environnements pétrologiques particuliers. Par exemple il n'existe pas encore de procédure fiable pour mesurer le  $^{10}\text{Be}$  dans les minéraux maphiques. Or, la détermination couplée de plusieurs isotopes dans la même phase minérale peut ouvrir la porte à des applications de tout premier intérêt (*e.g.* mesure d'âge d'enfouissement). De ce constat vient la nécessité de mettre au point et de valider de nouveaux protocoles de traitement des échantillons.

Parallèlement à la multiplication des publications consacrées aux applications géologiques, d'importants efforts ont été menés pour améliorer la connaissance de la systématique de production des isotopes cosmogéniques. En effet, si l'incertitude analytique de la mesure proprement dite est en général inférieure à 5%, les taux de productions utilisés peuvent encore aujourd'hui être entachés d'une imprécision bien supérieure. Or, nombre de problématiques brûlantes en Sciences de la Terre exigent une meilleure précision, et il est

donc fondamental de poursuivre les efforts entrepris pour améliorer la connaissance des taux de référence.

Enfin, malgré 20 années d'utilisation des isotopes cosmogéniques *in situ* dans le cadre des problématiques géologiques de surface, il reste de nombreuses potentialités encore inexploitées par ces outils géochimiques. Les expositions anciennes (ou fossiles) au rayonnement cosmique peuvent, entre autres, constituer de nouvelles méthodes globales (*i.e.* couplant les approches géomorphologiques et géochimiques) pour aborder des problèmes aussi variés que la mesure de paléoaltitudes, de paléo-taux d'érosion ou la vitesse de mise en place des grandes provinces volcaniques (*e.g.* Trapps du Deccan).

L'essentiel du présent travail s'articule autour du traitement de ces quatre aspects fondamentaux que sont (i) la mise au point et l'affinement des méthodes de mesure des isotopes cosmogéniques (Chap. II, III et IV), (ii) la calibration de leurs taux de production (Chap. III et IV), (iii) l'application des histoires d'exposition simple à la chronologie glaciaire (Chap. V) et enfin (iv) la mise en place des bases théoriques des potentialités offertes par les expositions anciennes (Chap. VI et VII). Il faut préciser que l'essentiel des objets géologiques abordés par ce travail sont de nature mafiques. Ce choix se justifie par la quantité non négligeable de roches basaltiques présentes à la surface de la Terre, mais aussi par les avantages qu'offrent ces roches à être datée indépendamment par les méthodes radiochronologiques (*e.g.* K-Ar ou  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ).

## 2 Rayonnement cosmique et production des cosmonucléides

Depuis le début de années 90, la description des mécanismes de production des isotopes cosmogéniques et leurs principes d'utilisation ont fait l'objet d'une littérature abondante et détaillée *e.g.* (Lal, 1991), (Dunai, 2000), (Stone, 2000), (Gosse and Phillips, 2001). Néanmoins il semblait indispensable d'exposer quelques notions de bases dans cette partie. Le lecteur à la recherche de toute information approfondie est invité à se reporter à l'article de synthèse de (Gosse and Phillips, 2001).

### 2.1 Les rayonnements cosmiques primaire et secondaire

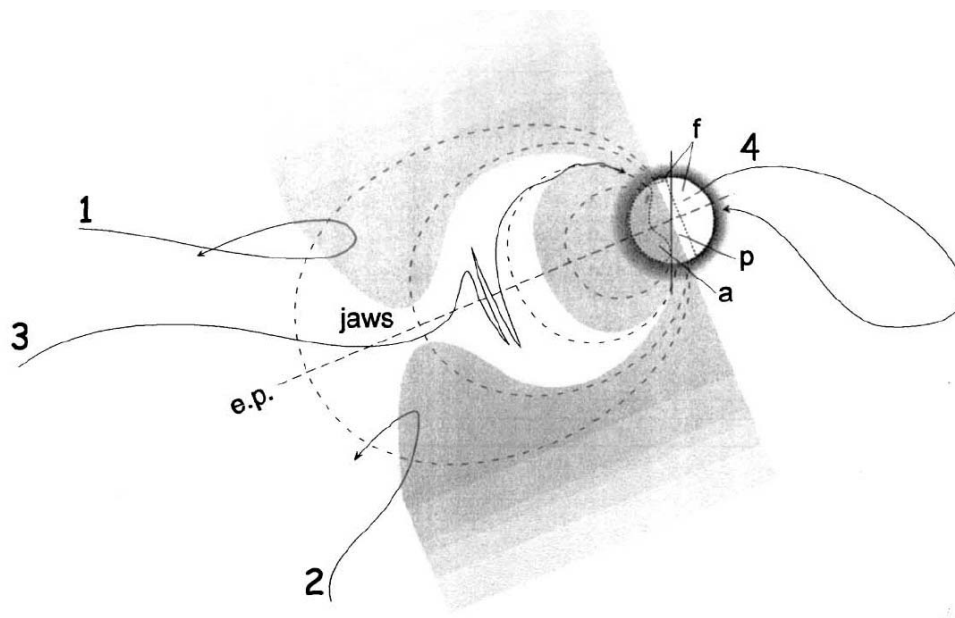
Le rayonnement galactique cosmique (GCR) qui est responsable de la production des isotopes cosmogéniques *in situ* est principalement composé de nucléons de haute énergie ( $1 \text{ GeV} < E < 10^{10} \text{ GeV}$ ) dont l'origine est interne à la Voie Lactée. En comparaison, le rayonnement émis par le Soleil est quant à lui cantonné dans une gamme d'énergie (1 à 50 MeV) insuffisante pour intervenir dans le bilan de production des cosmonucléides terrestres *in situ* (Cerling and Craig, 1994). La plupart des nucléons du GCR sont des protons (83%) et des particules  $\alpha$  (13 %). Le reste du rayonnement est constitué d'électrons (3%) et noyaux durs (1%) (Gosse and Phillips, 2001).

#### 2.1.1 Influence du champ magnétique terrestre

Dans l'espace interplanétaire, l'énergie et le flux de ce rayonnement primaire sont isotropes. Cependant, les particules chargées ( $H^+$ ,  $\alpha$  et  $e^-$ ) du rayonnement primaire voient leur trajectoire défléchie par le champ magnétique terrestre, ce qui engendre une atténuation du flux primaire d'autant plus importante que l'angle des particules avec les lignes de champ est élevé (Fig. I.1). On définit ainsi la rigidité de coupure du champ magnétique terrestre comme la barrière énergétique que doit franchir une particule pour pénétrer dans le champ terrestre. Par analogie avec une installation électrique, on peut comparer la rigidité de coupure à un filtre passe haut, au sens où il constitue une barrière qui ne laisse passer que les particules dont l'énergie est supérieure à la valeur seuil. Cette énergie limite, qui dépend de l'intensité (ou moment dipolaire) du champ, voit sa valeur diminuer avec les latitudes croissantes : maximale à l'équateur, elle atteint au contraire une valeur minimale aux latitudes supérieures à  $60^\circ$  de latitude.

Les fluctuations passées de l'intensité (Guyodo and Valet, 1999) et de l'orientation du champ géomagnétique dipolaire (Ohno and Hamano, 1993) (de même que celles des

composantes non dipolaires) ont donc aussi engendré une modulation du flux cosmique primaire sur les échelles de temps des processus géologiques étudiés. Plusieurs modèles physiques ont été proposés *e.g.* (Dunai, 2001) (Pigati and Nathaniel, 2004) pour calculer et corriger les taux de production de ces fluctuations. Les incertitudes associées à ces corrections sont discutées au cours de plusieurs des chapitres suivants (*cf* Chap. III ou VII).



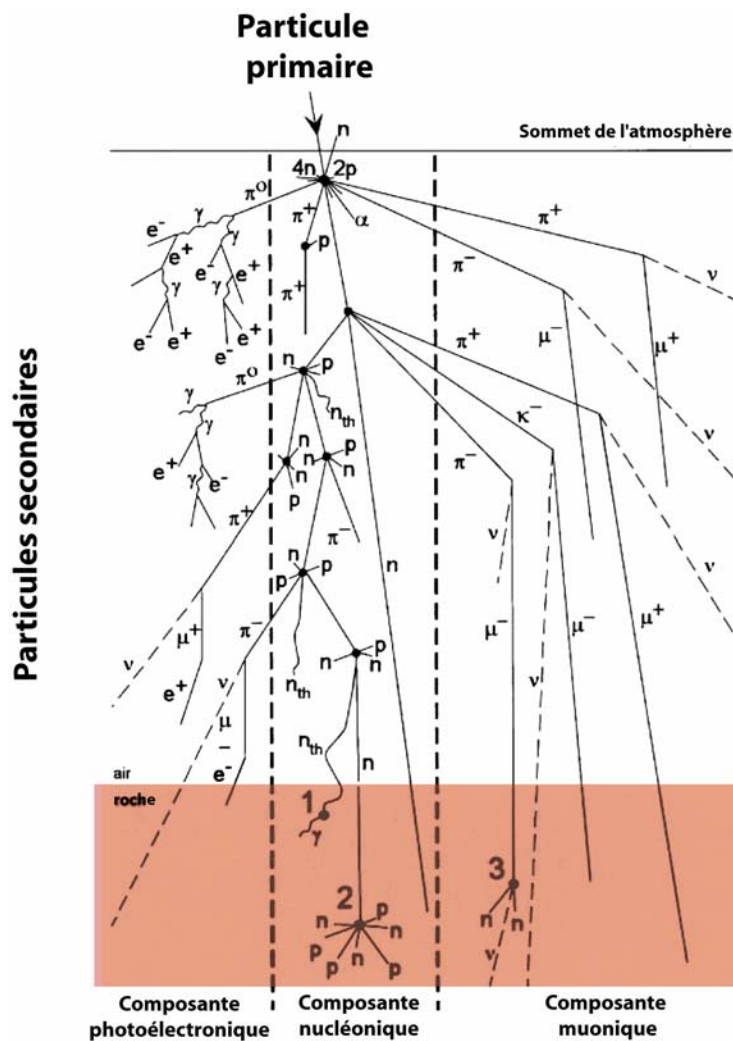
**Fig. I.1 – Devenir des nucléons du rayonnement galactique primaire à proximité du champ magnétique de la Terre (Gosse and Phillips, 2001).** Selon la théorie de (Stormer, 1934), la zone ombrée est interdite aux particules qui ont une énergie inférieure à la rigidité de coupure. Les trajectoires 1, 2 et 3 doivent passer à travers les « mâchoires » (*jaws*) pour entrer dans la zone interne autorisée et suivre une ligne de champ magnétique avant d'entrer dans l'atmosphère. La trajectoire 4 est impossible en raison de l'opacité de la Terre.

### 2.1.2 Influence de l'atmosphère – cascade réactionnelle et atténuation

Une fois la barrière du champ magnétique terrestre franchie, les particules primaires du GCR pénètrent dans la haute atmosphère et interagissent avec les noyaux des atomes constitutifs de l'atmosphère (N, O, ...). La réaction nucléaire dominante est la spallation, processus nucléaire qui génère une éjection de nucléons (protons ou neutrons) du noyau percuté par le nucléon incident.

Certains des nucléons émis par spallation ont suffisamment d'énergie pour provoquer à leur tour une nouvelle réaction de spallation, et ainsi de suite. Ces particules intermédiaires, qui sont des neutrons pour la plupart, sont appelées particules secondaires. La répétition de ce processus dans la colonne d'air engendre une cascade réactionnelle et, partant, une atténuation du flux de particules secondaires. Ces réactions en chaîne ont aussi pour conséquence la

formation de nouveaux noyaux atomiques que l'on appelle isotopes cosmogéniques atmosphériques. Grâce à son potentiel chronologique, le  $^{14}\text{C}$  est le plus célèbre d'entre eux. Le  $^{10}\text{Be}$  atmosphérique (mesuré dans les glaces ou les sédiments) est quant à lui utilisé pour des applications aussi diverses que la reconstruction du champ géomagnétique (Carcaillet et al., 2004) ou de l'activité magnétique du Soleil. Mais leur présence dans les minéraux de surface, engendrée par l'altération des eaux météoriques, peut aussi rendre problématique la discrimination du signal cosmogénique *in situ*. Cette question sera abordée dans le chapitre IV.



**Fig. I.2 – Cascade des réactions nucléaires produisant les particules secondaires à partir d'une particule primaire ((Gosse and Phillips, 2001), modifié).** La cascade réactionnelle est due à l'interaction nucléaire entre les particules et les noyaux des atomes de l'atmosphère ou des roches. Ce processus est responsable de l'atténuation du flux de particules secondaires qui décroît du sommet à la base de la colonne d'air.  $n$  : neutron,  $n_{th}$  : neutron thermique,  $p$  : proton,  $\mu^{-(+)}$  : muon négatif (positif),  $e^-$  : électron,  $\pi$  : espèce de muon,  $\nu$  : neutrino,  $\gamma$  : photon.

Enfin, les particules secondaires qui parviennent jusqu'à la surface terrestre interagissent avec les atomes constitutifs des roches (et des minéraux qui les composent) et produisent des isotopes cosmogéniques *in situ* selon trois grands types de réactions nucléaires :

- **Spallation**

La spallation correspond à la collision d'une particule incidente (neutrons  $\Pi^{\text{aires}}$  ici) avec un noyau cible. Le résultat est l'éjection de nucléons (protons, neutrons) associée à la création d'un nouveau noyau plus léger appelé « résidu spallogénique ». Pour illustrer ce mécanisme d'interaction nucléaire, on peut dresser une analogie avec le billard, la boule blanche incidente provoquant la dislocation des amas de boules statiques. Il s'agit de la principale réaction responsable de la production des isotopes cosmogéniques *in situ*. Chaque atome cible étant caractérisé par une section efficace spécifique (*i.e.* une probabilité à être « percuté » et à engendrer le cosmonucléide considéré), les taux de production des cosmonucléides sont dépendant de la composition des minéraux dans lesquels ils sont formés (Lal, 1991) (Masarik and Reedy, 1995).

Dans les olivines le  $^{10}\text{Be}$  et le  $^3\text{He}$  cosmogénique sont produits par spallation sur O ( $^{16}\text{O}(n;4p3n)^{10}\text{Be}$ ), Si, Mg et Fe.

Comme dans l'atmosphère, la succession des réactions de spallation dans un profil rocheux génère une atténuation du flux de particules secondaires et ainsi une décroissance du taux de production des isotopes cosmogéniques *in situ*. En première approximation, cette décroissance est exponentielle :

$$P(y) = P_0 \cdot e^{-\rho \cdot y / \Lambda} \quad (1)$$

$P_0$  et  $P(y)$  étant respectivement la production en surface et à la profondeur  $y$  (cm),  $\Lambda$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) la longueur d'atténuation et  $\rho$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) la masse volumique de la roche. Selon le cosmonucléide considéré et la composition du massif traversé,  $\Lambda$  est comprise entre 140 et 160  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Gosse and Phillips, 2001). Ainsi, pour une roche de densité moyenne 2  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , le taux de production à 3 mètres de profondeur (sous une surface horizontale) est près de 60 fois inférieur à celui constaté en surface.

C'est précisément parce que leur production est limitée aux premiers décimètres des massifs rocheux que les isotopes cosmogéniques sont des outils très adaptés à la quantification de processus géologiques de surface. En effet, sans cette propriété, la

concentration en cosmonucléides *in situ* ne serait jamais remise à zéro par les processus géomorphologiques (*e.g.* érosion, enfouissement, création d'un escarpement de faille) et, de fait, aucune mesure ne pourrait être interprétée.

- **Capture de neutrons thermiques**

Certains des neutrons ayant été impliqués dans une réaction de spallation voient leur énergie diminuer dans des gammes trop basses ( $< 5\text{MeV}$ ) pour induire d'autres réactions de spallation. En revanche, ces neutrons dits thermiques (ou thermalisés) peuvent être capturés par des noyaux cibles possédant une section efficace importante vis-à-vis de cette réaction. A l'inverse de la spallation, le noyau produit est dans ce cas plus lourd que le noyau initial.

Le  $^{10}\text{Be}$  peut être produit par capture neutronique sur le  $^9\text{Be}$  ( $^9\text{Be}(n,\gamma)^{10}\text{Be}$ ) ou le  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}(n,\alpha)^{10}\text{Be}$ ). Le  $^3\text{He}$  peut aussi être produit indirectement par capture de neutrons thermiques, car il résulte de la décroissance de  $^3\text{H}$  produit par ( $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ ).

- **Capture des muons négatifs**

Les muons sont des particules assimilables à des électrons lourds qui résultent de la décroissance des pions, eux-mêmes formés par les collisions proton-proton ou neutron-proton. Leur probabilité de réaction étant faible, les muons sont les particules cosmiques les plus abondantes au niveau de la mer. Ils sont capables d'être capturés par un noyau et donner ainsi des cosmonucléides. Dans les roches de surface, la contribution de cette réaction est négligeable ( $< 1.5\%$ ) dans le bilan de production des cosmonucléides. Cependant, en raison de leur faible probabilité réactionnelle, les muons sont caractérisés par une grande longueur d'atténuation ( $> 1500 \text{ g.cm}^{-2}$ ), et, en profondeur ( $> 2 \text{ m}$ ), la production muonique devient ainsi prépondérante sur la production par spallation ([Braucher et al., 2003](#)).

Le  $^{10}\text{Be}$  est produit par la capture de muons sur O ( $^{16}\text{O}(\mu^-, \alpha, \text{pn})^{10}\text{Be}$ ) et Si ( $^{28}\text{Si}(\mu^-, \text{x})^{10}\text{Be}$ ). En théorie, le  $^3\text{He}$  est produit par la capture de muons par le  $^7\text{Li}$  et de manière indirecte via l'éjection de neutrons par des cibles qui ont capturé des muons.

## **2.2 Facteurs de correction géographique**

Le corollaire direct des influences du champ géomagnétique et de l'atmosphère sur les GCR est la dépendance à la latitude et à l'altitude des taux de production. Comme, à pression atmosphérique constante, les taux de production au niveau de la mer sont invariants au-delà de  $60^\circ$  de latitude, la valeur de référence est toujours donnée pour les conditions de hautes

latitudes à 0 m d'altitude. En Anglais, on parle ainsi de *Sea Level High Latitude production rates*, soit SLHL P<sub>3</sub> et SLHL P<sub>10</sub> pour le <sup>3</sup>He<sub>c</sub> et le <sup>10</sup>Be<sub>c</sub>.

Il existe plusieurs modèles de correction permettant d'ajuster ces valeurs de référence à la position géographique du site considéré. Le modèle le plus utilisé est celui de (Lal, 1991). Il repose sur l'hypothèse que les taux de production sont proportionnels aux taux de désintégration nucléaire mesurés dans l'atmosphère. Dunai (Dunai, 2000) a plus récemment proposé un autre modèle d'ajustement, en mettant en avant la nécessité de tenir compte des composantes non dipolaires du champ magnétique. Mais la simplification de sa loi pour décrire l'atténuation atmosphérique génère des écarts qui peuvent être supérieurs à 10% en haute altitude (> 3000 m). De même, entre 20 et 40° de latitude et au niveau de la mer, les disparités entre ces deux facteurs de correction peuvent également dépasser 10%.

Stone (Stone, 2000) a également repris et affiné les polynômes de (Lal, 1991) en soulignant la nécessité de tenir compte de la pression atmosphérique du site d'échantillonnage plutôt que son altitude. Cette préoccupation est essentielle pour les régions où une anomalie de pression positive (*e.g.* Sibérie) ou négative (*e.g.* Islande ou Antarctique) a persisté sur des échelles de temps supérieures à plusieurs milliers d'années. Le biais induit par ces anomalies pourrait atteindre près de 30% dans les cas extrêmes, comme en Antarctique. De récentes études de calibration menées en Patagonie (Ackert et al., 2003) et en Islande (Licciardi et al., 2006) ont, de plus, détecté des anomalies de production de <sup>3</sup>He qui confortent les considérations de (Stone, 2000).

A plus petite échelle les effets de relief peuvent être responsable d'un écrantage du flux cosmique secondaire et ainsi exiger des corrections non négligeables sur les taux de production (Dunne et al., 1999). Il semble aussi que la géométrie des objets exposés au rayonnement soit capable d'affecter les taux de production de manière significative (Masarik and Wieler, 2003).

Ainsi, en l'état actuel des connaissances, et malgré l'existence de plusieurs modèles de correction, il n'existe pas encore de méthode d'ajustement géographique qui puisse être considérée comme parfaitement juste et précise. Pour cette raison, toute grandeur déterminée par les isotopes cosmogéniques (*e.g.* âge d'exposition ou taux d'érosion) devrait systématiquement être considérée avec une incertitude au moins égale à 10% (à l'exception de certaines applications où seule l'incertitude analytique peut être prise en compte).

Les études de calibration des taux de production, qu'elles soient menées sur des objets naturels ou artificiels, sont donc indispensables pour améliorer la fiabilité des méthodes basées sur les isotopes cosmogéniques. L'affinement de la modélisation des variations



spatiales doit notamment passer par la multiplication des sites de calibration à la surface du globe. Mais comme cet effort requiert des moyens lourds et un substantiel investissement en temps analytique, il ne peut pas se faire sans une mise en commun de compétences diverses (géomorphologues, géochimistes, géochronologues). La mise en place de programmes scientifiques de collaboration à l'échelle continentale va exactement dans ce sens (CRONUS Earth ou CRONUS Europe).

Les Chap. III et IV abordent cet enjeu important puisqu'ils sont consacrés à la détermination des taux de production du  $^3\text{He}$  et du  $^{10}\text{Be}$  dans les olivines et les pyroxènes à partir de l'analyse de coulées basaltiques prélevées sur le Mont Etna (Sicile, 38°N) et deux volcans hawaïens (19°N).

### **3 Les isotopes cosmogéniques dans les échantillons géologiques**

#### **– systèmes établis**

A l'heure actuelle la mesure des cosmonucléides est limitée à un nombre restreint d'isotopes et de phases minérales (Table I.1). Et un nombre encore plus faible de couples cosmonucléides – minéral hôte fait l'objet de mesures en routine pour les applications géologiques.

Cette réalité est due principalement à des contraintes physiques et/ou géochimiques. Par exemple, il est fondamental de travailler avec des phases qui ont la capacité de retenir de manière quantitative les isotopes cosmogéniques accumulés au cours de leur exposition au rayonnement cosmique. Les gaz rares cosmogéniques sont particulièrement sensibles à ce problème. En effet, si, à une température de 20°C, olivines et clinopyroxènes (pour des cristaux de diamètre supérieur à 100 microns) retiennent la totalité du  $^3\text{He}_c$  sur les échelles de temps abordées en géomorphologie (jusqu'à plusieurs Ma), la diffusivité du quartz est en revanche rédhibitoire pour la rétention de cet élément (Trull et al., 1991). Ainsi, plusieurs études ont montré que le système  $^3\text{He}$ -quartz était le plus souvent affecté par une sous-estimation systématique de l'âge d'exposition *e.g.* (Trull et al., 1995).

Dans certains cas particuliers, le minéral hôte doit aussi être adapté à la décontamination de la composante non cosmogénique indésirable. Par exemple, le flux de  $^{10}\text{Be}$  apporté par les eaux météoriques dans les minéraux altérés peut être  $10^3$  à  $10^4$  fois supérieur au taux de production du  $^{10}\text{Be}$  *in situ* (Brown et al., 1991). Une telle contrainte a donc dans un premier temps restreint la mesure du  $^{10}\text{Be}$  *in situ* au quartz, qui est un minéral difficilement altérable et peu favorable à la formation de minéraux secondaires.

<b>Cosmonucléide</b> ( $T_{1/2}$ )	$^3\text{He}$ (stable)	$^{21}\text{Ne}$ (stable)	$^{10}\text{Be}$ (1.5 Ma)	$^{26}\text{Al}$ (0.7 Ma)	$^{36}\text{Cl}$ (0.3 Ma)	$^{14}\text{C}$ (5.6 ka)
<b>Phase minérale</b>	Olivine Pyroxène Grenat Oxydes de fer	Quartz Olivine Pyroxène	Quartz Calcite Olivine	Quartz	Calcite Plagioclase Basalte (roche totale)	Quartz Olivine

**Table I.1 – Systèmes isotopes cosmogéniques minéraux pour lesquels il existe un protocole de mesure valide (ou en développement)**

Néanmoins, malgré ces difficultés, le développement de nouveaux protocoles analytiques demeure un enjeu majeur pour établir de nouveaux systèmes cosmonucléides-minéraux fiables et ainsi ouvrir la voie à de nouvelles applications. Par exemple, comme l'utilisation des cosmonucléides dans les roches basaltiques est limité au seul isotope stable  $^3\text{He}$  (le  $^{36}\text{Cl}$  nécessitant encore des étapes de développement), une partie du travail présenté ici a été consacrée à la mise au point une méthode adaptée à la mesure en routine du  $^{10}\text{Be}$  dans les minéraux maphiques (Chap. IV).

## 4 Equations de production – applications géomorphologiques

L'équation générale qui gouverne la production des isotopes cosmogéniques dans un massif rocheux a été résolue par (Lal, 1991) :

$$N(x,t) = N(x,0).e^{-\lambda t} + \frac{f \cdot P^{SLHL}}{\left(\frac{\rho \cdot \varepsilon}{\Lambda} + \lambda\right)} \cdot e^{-\frac{\rho}{\Lambda}(x-\varepsilon \cdot t)} \left(1 - e^{-t \cdot \left(\frac{\rho \cdot \varepsilon}{\Lambda} + \lambda\right)}\right) \quad (2)$$

$N(x,t)$  et  $N(x,0)$  ( $\text{at.g}^{-1}$ ) étant respectivement les concentrations en cosmonucléide de la roche à l'instant  $t$  et au moment où la production a commencé,  $P^{SLHL}$  ( $\text{at.g}^{-1}.\text{a}^{-1}$ ) le taux de production de référence et  $f$  son facteur de correction spatiale,  $\lambda$  ( $\text{a}^{-1}$ ) la constante de désintégration radioactive de l'isotope considéré,  $\rho$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) la masse volumique de la roche,  $\varepsilon$  ( $\text{cm.a}^{-1}$ ) le taux d'érosion et  $\Lambda$  ( $\text{g.cm}^{-2}$ ) la longueur d'atténuation.

Dans le cas particulier d'une surface ( $x = 0$  cm) qui n'est affectée par aucun héritage cosmogénique ( $N(x,0) = 0$   $\text{at.g}^{-1}$ ), l'équation 2 se simplifie en :

$$N_0(t) = \frac{f \cdot P^{SLHL}}{\left(\frac{\rho \cdot \varepsilon}{\Lambda} + \lambda\right)} \left(1 - e^{-t \cdot \left(\frac{\rho \cdot \varepsilon}{\Lambda} + \lambda\right)}\right) \quad (3)$$

Pour un isotope non radioactif ( $\lambda = 0 \text{ a}^{-1}$ ), tel le  $^3\text{He}$  cosmogénique, l'équation se simplifie encore en :

$$N_0(t) = \frac{f \cdot P^{SLHL} \cdot \Lambda}{\rho \cdot \varepsilon} \left(1 - e^{-t \cdot \left(\frac{\rho \cdot \varepsilon}{\Lambda}\right)}\right) \quad (4)$$

Ces équations permettent de poser les limites de l'utilisation d'un seul isotope cosmogénique. En effet, à partir de la seule mesure de  $N$ , il n'est pas possible de résoudre cette équation à 2 inconnues que sont l'érosion  $\varepsilon$  et le temps d'exposition  $t$ . De même, mesurer dans la même phase minérale 2 isotopes ayant des demi-vie différentes ne permet pas non plus de résoudre le système, car la précision analytique actuellement disponible ( $\sim 5\%$ ) n'est pas suffisante pour discriminer un seul couple solution  $(t, \varepsilon)$  (Lal, 1991).

Il existe cependant deux cas qui sont largement exploités par la plupart des applications géologiques de surface :

- ***Erosion nulle -> mesure de temps d'exposition***

Dans le cas où les observations de terrain permettent d'estimer que  $\varepsilon \sim 0 \text{ cm.a}^{-1}$ , alors l'équation 3 (ou 4) peut être simplifiée (avec un développement limité de  $\exp(x)$  en  $x = 0$ ) et utilisée pour calculer le temps d'exposition  $t$  (à condition de connaître le taux de production  $P^{SLHL}$ ). Les cordes de coulées volcaniques *pahoehoe* ou les stries des polis glaciaires sont par exemple des indices géomorphologiques de tout premier plan pour vérifier l'hypothèse d'une érosion négligeable.

Ce cas particulier permet des applications géologiques aussi diverses que l'établissement de chronologies glaciaires (e.g. (Phillips et al., 1990)), la mesure de vitesse de failles (e.g. (Palumbo et al., 2004)) ou de l'âge de terrasses fluviales (e.g. (Brocard et al., 2003)). De même, cette condition d'érosion négligeable est nécessaire pour déterminer des taux de production empiriques à partir de surfaces naturelles exposées. Mais dans ce cas, comme le but est de déterminer  $P^{SLHL}$ , il faut pouvoir estimer le temps  $t$  de manière

indépendante. Aussi, les coulées volcaniques, qui peuvent être datées indépendamment par les méthodes radiochronologiques, sont-elles des objets bien adaptés à la calibration des taux de production.

- ***Etat stationnaire -> détermination de taux d'érosion***

Lorsque le temps d'exposition est suffisamment long ( $t \gg 1/(\lambda + \varepsilon\rho/\Lambda)$ ), la production de cosmonucléides finit par être équilibrée par l'érosion de l'objet géologique considéré. Dans ce cas on parle d'état stationnaire car la concentration en isotope cosmogénique,  $N(t)$ , ne dépend plus de  $t$  et reste égale à une valeur plateau déterminée uniquement par l'intensité de l'érosion  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \frac{\Lambda}{\rho} \left( \frac{f \cdot P^{SLHL}}{N} - \lambda \right) \quad (5)$$

La mesure de  $N$  permet alors de déterminer la valeur du taux d'érosion  $\varepsilon$ . De nombreuses études ont exploité ce principe, en utilisant notamment des sables de rivière pour documenter des taux d'érosion à l'échelle de bassins versants (*e.g.* (Schaller et al., 2001)). Une partie du Chap. VI est consacré à l'utilisation de l'état stationnaire pour la détermination des paléo-taux d'érosion.

## **5 Problématiques abordées - plan de l'étude**

L'observation de l'équation 2 (ou 3) fournit une illustration directe des enjeux qui ont motivé ce travail doctoral :

- **Amélioration des techniques de mesure des isotopes cosmogéniques  
(Chap. II, III et IV)**

La précision de toute grandeur (qu'il s'agisse d'un temps d'exposition ou d'un taux d'érosion) déterminée par ces méthodes dépend directement de la précision avec laquelle la concentration en cosmonucléides ( $N$ ) est mesurée (équation 2 ou 3). Or, la résolution des problèmes géomorphologiques exige une précision toujours accrue. Une des voies possibles pour améliorer la précision et la justesse des mesures est l'affinement des protocoles analytiques existants et/ou le développement de nouvelles méthodes.

Ainsi, les chapitres II et III sont consacrés à la description et à la discussion des protocoles analytiques pour la mesure du  $^3\text{He}$  cosmogénique dans les olivines et les clinopyroxènes. Le chapitre IV s'intéresse à la mise au point d'une nouvelle méthode pour permettre des mesures reproductibles du  $^{10}\text{Be}$  dans ces mêmes minéraux maphiques.

➤ **Amélioration de la connaissance des taux de production de référence (Chap. III et IV)**

Une autre source majeure d'incertitude est due à la connaissance encore imparfaite des taux de production (équation 2 ou 3). Tant pour la valeur de référence de chaque système cosmonucléide-minéral ( $P^{SLHL}$ ), que pour le facteur de correction spatiale ( $f$ ), l'incertitude relative peut dépasser 10%. Dans le but de produire de nouvelles données pouvant être utilisées plus tard dans les modèles de correction, les chapitres III et IV sont donc aussi dédiés à la calibration des taux de production du  $^3\text{He}$  et du  $^{10}\text{Be}$ . Les sites de calibration choisis sont des coulées basaltiques du Mt Etna (Sicile, 38°N) et des volcans Mauna Kea et Mauna Loa (Hawaii, 19°N). Un soin particulier a été apporté aux protocoles analytiques de mesure du  $^3\text{He}$  et du  $^{10}\text{Be}$ , mais aussi à la qualité des datations indépendantes par  $^{14}\text{C}$  et K-Ar (collaboration avec Xavier Quidelleur, Orsay).

➤ **Valorisation des applications de base (Chap. V)**

Le chapitre V présente une application directe du  $^3\text{He}_c$ , à savoir la datation du retrait de la dernière calotte de glace du Mauna Kea (Hawaii). Un effort particulier a été apporté dans cette partie pour établir la stratégie d'échantillonnage la plus adaptée aux dépôts morainiques. De plus, un modèle d'écoulement glaciaire a permis de reconstituer les conditions paléoclimatiques du Mauna Kea depuis 20 ka (dernier maximum glaciaire) et ainsi de valoriser l'impact de ces datations cosmogéniques.

➤ **Mise en place des bases théoriques pour de nouvelles applications (Chap. VI et VII)**

Enfin, le chapitre VI expose les bases théoriques des potentialités offertes par les objets géologiques qui ont été exposés dans le passé avant d'avoir été enfouis. L'utilisation de ce type d'histoires complexes est en effet une autre voie possible pour repousser les limites actuelles des cosmonucléides. L'une de ces nouvelles méthodes, la mesure de paléoaltitudes, a été testée sur des coulées superposées du Mont Etna (Chap. VII).

## **Chapitre II**

### **Méthodes analytiques**

## 1 Echantillonnage et extraction des phases analysées

### 1.1 Choix du système « minéral – isotope cosmogénique »

Les taux de production des isotopes cosmogéniques produits *in situ* dépendent directement de la composition chimique de la roche ou du minéral considéré (e.g. (Lal and Peters, 1967) (Masarik and Reedy, 1995)). Ce constat impose de travailler sur des phases chimiquement homogènes. De plus, les contraintes physiques et/ou chimiques évoquées au chapitre I doivent aussi être prise en compte lors du processus de sélection de l'isotope analysé et de sa phase hôte (*cf* Chap. I, Table I.1). Avant une campagne de terrain, il est donc indispensable d'évaluer l'adéquation entre le problème géologique abordé et la nature des roches disponibles.

Une autre considération importante est celle de la quantité de roche à prélever et à traiter. Celle-ci est directement dépendante de :

(i) la **concentration** attendue en isotope cosmogénique, dont l'ordre de grandeur doit être estimé *a priori*. Afin d'éviter toute déconvenue et de ménager la possibilité de faire des répliquats, il est préférable d'être conservateur et de le sous estimer.

(ii) de la **limite de détection analytique** du cosmonucléide étudié. Cette limite de détection dépend à la fois du blanc analytique et de la capacité à discriminer la composante d'origine cosmogénique des autres composantes. En règle générale, elle est de ~50 000 atomes pour le  $^3\text{He}$  et de ~500 000 atomes pour le  $^{10}\text{Be}$ .

(iii) de la **teneur de la roche en minéraux** cibles.

Vus les ordres de grandeur des phénomènes géomorphologiques que l'on cherche à quantifier, ces considérations imposent de travailler avec une quantité de phénocristaux séparés (et purs) compris entre 0.1 et 1 g pour le  $^3\text{He}$  et entre 1 et plus de 10 g pour le  $^{10}\text{Be}$ . Par conséquent, dans le cas d'un basalte ayant une teneur de 5% en phénocristaux, il est nécessaire de traiter au moins 20 g de roche pour mesurer le  $^3\text{He}$  et plus de 200 g dans le cas du  $^{10}\text{Be}$ .

## 1.2 Stratégie d'échantillonnage

La stratégie d'échantillonnage est l'une des étapes cruciales des études basées sur les isotopes cosmogéniques. L'adage selon lequel la validité d'un âge géochimique ne peut pas être meilleure que la qualité de l'échantillon à partir duquel il est obtenu est particulièrement vrai dans ce cas. Le but poursuivi est de sélectionner l'échantillon qui soit représentatif de la grandeur que l'on souhaite quantifier, qu'il s'agisse d'un âge d'exposition, d'un taux d'érosion ou d'une paléoaltitude. Le contexte géomorphologique et/ou les conditions d'affleurement peuvent cependant rendre cette tâche ardue.

Au cours des différentes missions de terrains (Etna, Hawaï, Ethiopie) accomplies au cours de ce travail, plusieurs règles d'échantillonnage ont été respectées. Pour les présenter, il faut distinguer les deux principaux types d'objets géologiques qui ont été appréhendés:

- **Echantillonnage d'objets pour la datation d'une histoire d'exposition continue**

Qu'il s'agisse d'une surface de coulée volcanique ou d'objets morainiques, le principal écueil à éviter lors de l'échantillonnage de ce type d'objet est une sous estimation de la concentration réelle en cosmogénique engendrée par les processus postérieurs à l'initiation de l'exposition, tel érosion ou écrantage temporaire par du sol ou des cendres. Sur le terrain, une attention particulière a donc été apportée au choix des surfaces. Par exemple, dans le cas de coulées volcaniques il est préférable de prélever les surfaces cordées situées au sommet des tumulus (Fig. II.I2, Chap. III). Dans le cas des moraines, échantillonner le sommet des blocs erratiques ou *boulders* de grande taille (Fig. V.2, Chap. V) permet de limiter l'influence des processus d'érosion et de déflation des sols postérieurs à la mise en place des dépôts morainiques.

- **Echantillonnage de surfaces *fossiles* ou d'objets à composante héritée (voir définitions au Chap. VI)**

Dans le cas des expositions fossiles ou anciennes, le point délicat est l'évaluation de l'exposition récente qui se produit durant la mise à l'affleurement de la surface fossile échantillonnée. Afin que cette composante d'exposition reste limitée, il est préférable de privilégier les falaises s'érodant rapidement (blocs métriques à la base, absence de végétation, ...). Par ailleurs, si l'on fait l'hypothèse que la vitesse de retrait de la falaise est homogène, alors l'échantillonnage de la base de la falaise, via la mesure de sa concentration en isotope



cosmogénique, peut également offrir une évaluation directe de la composante récente (Fig. VII.3 Chap. VII). Dans certains cas, il faut aussi tenir compte de l'exposition accumulée au travers de la formation supérieure censée protéger la surface fossile du rayonnement. Sa contribution peut en effet être significative, en particulier dans les cas où l'épaisseur de la formation écran est inférieure à quelques mètres. Les différentes méthodes utilisées pour déconvoluer le signal d'exposition fossile de cette exposition récente sont décrites aux Chap. VI et VII. Ces chapitres comportent en outre des exemples concrets.

Enfin, à chaque échantillonnage, quelle que soit la surface ou paléosurface prélevée, il est indispensable mesurer et noter les coordonnées spatiales exactes (altitude, latitude, longitude), la profondeur et l'épaisseur échantillonnée, la densité de la roche, la géométrie de l'affleurement, ainsi que le masque topographique. Ces paramètres sont indispensables pour corriger les concentrations mesurées selon la systématique en vigueur décrivant les taux de production (Lal, 1991), (Dunai, 2000), (Dunne et al., 1999), (Masarik and Wieler, 2003).

### **1.3 Extraction des minéraux**

Pour les raisons évoquées au §1.2, il est indispensable de disposer de phases minérales pures pour procéder à l'analyse du  $^3\text{He}$  ou du  $^{10}\text{Be}$  in situ. Même si un soin particulier a été apporté sur le terrain pour sélectionner les basaltes les plus riches en phénocristaux, il est indispensable de procéder à une étape préalable d'extraction dont le but est d'isoler les phases minérales idoines en quantité nécessaire.

#### **1.3.1 Broyage**

Qu'il s'agisse de surface de laves ou de blocs erratiques, les roches manipulées dans cette étude étaient exclusivement des échantillons massifs de roches volcaniques basaltiques. Une première étape de broyage a donc été nécessaire pour séparer les minéraux de leur gangue basaltique. La taille des phénocristaux analysés étant en majorité comprise entre 0.2 et 2 mm, l'écartement des mâchoires du broyeur a été réglée de telle sorte que plus de 90% de l'échantillon traité ait une granulométrie inférieure à 2 mm.

#### **1.3.2 Tamisage**

Le tamisage a ensuite été réalisé en conditions humides sur une colonne à secousse. Les tamis utilisés avaient des mailles de 150, 400, 600  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Les fines ( $< 150 \mu\text{m}$ ) n'ont pas été conservées. Le choix de ces coupures n'est pas uniquement arbitraire, car le temps

exigé par l'étape ultérieure de tri manuel est directement dépendant du nombre de grains à prélever. Or, le nombre de minéraux nécessaire diminue avec l'inverse du diamètre au cube (car  $m_{\text{grain}} = \rho \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot (D_{\text{grain}}/2)^3$ ). Par exemple, pour obtenir 1g de phénocristaux, il faut compter environ 9000 olivines de 400  $\mu\text{m}$ , mais seulement 1100 grains de diamètre 800  $\mu\text{m}$ . Privilégier les granulométries grossières permet donc un gain de temps considérable lors de l'étape de tri manuel. Il est toutefois nécessaire que la fraction traitée soit inférieure à la maille de libération des minéraux.

### 1.3.3 Séparation magnétique préliminaire

Une première étape grossière de séparation par un aimant à main à champ fort a permis de supprimer les phases les plus magnétiques de l'échantillon, à savoir les oxydes de fer et la lave silicatée la plus magnétique. Selon le type de basalte, la fraction soustraite peut varier de 10 à plus de 50 % de la masse totale de l'échantillon.

La fraction la moins magnétique, qui comporte les minéraux maphiques (olivines et clinopyroxènes) recherchés, est ensuite conservée pour l'étape suivante de traitement par liqueur dense.

### 1.3.4 Liqueurs denses

*NB : En raison des prix substantiels des produits utilisés, mais aussi de leurs toxicités élevées, ce procédé de séparation n'a pas été appliqué à tous les échantillons. Par exemple, dans le cas d'un basalte riche en olivine dédié à la mesure du seul  $^3\text{He}$ , il a directement été procédé au tri manuel des minéraux.*

Le principe de séparation repose sur le contraste de densité entre les différentes phases. L'échantillon est immergé dans un liquide dont la densité est connue. Les phases dont la densité est supérieure à celle du liquide coulent alors que les autres restent à la surface. La première liqueur utilisée, le bromoforme ( $\text{CHBr}_3$ ) de densité  $\sim 2.90$  à  $20^\circ\text{C}$  a permis de supprimer de 30 à 70% de la lave non cristallisée ( $d < 2.9$ ) des minéraux maphiques (olivines et clinopyroxènes,  $3.4 < d < 3.5$ ).

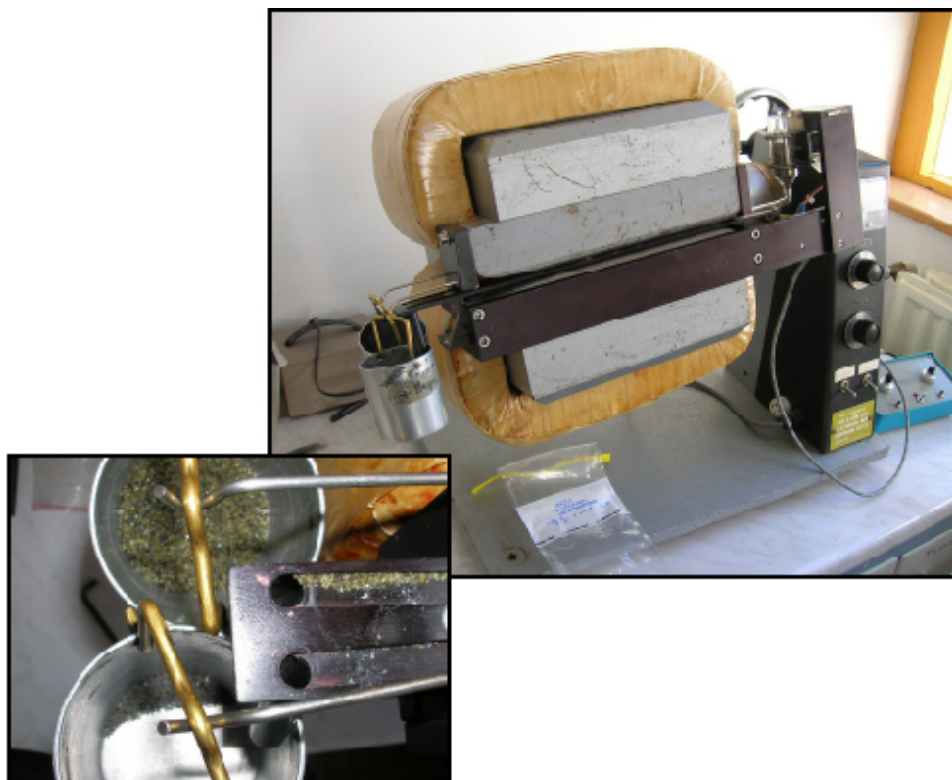
L'utilisation ultérieure du iode de méthylène ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $d \sim 3.33$  à  $20^\circ\text{C}$ ) sur les phases de densité supérieure à 2.9 n'a été appliquée que dans les deux cas particuliers : (i) des basaltes très pauvres en phénocristaux maphiques ( $< 2\text{-}3\%$ ), (ii) des échantillons destinés à la mesure du  $^{10}\text{Be}$ , isotope dont la limite de détection exige au minimum plusieurs dizaines de grammes de minéraux (cf §1.2).

Pour les basaltes traités le iodure de méthylène a permis d'obtenir une séparation des phénocristaux maphiques particulièrement efficace et propre. En effet ces derniers représentaient en moyenne plus de 95% de la fraction de densité supérieure à 3.33.

### **1.3.5 Séparation magnétique fine au Frantz**

L'appareil appelé Frantz (du nom de son concepteur) est constitué d'une table vibrante inclinée scindée en deux rails et qui a la particularité d'être localisée au coeur d'un champ magnétique (Fig. II.1). L'intensité du champ magnétique généré par un électroaimant est réglable. Les phases sont ainsi séparées en fonction de leur susceptibilité magnétique, les grains les plus magnétiques étant suffisamment attirés pour que leur trajectoire soit aiguillée vers le rail supérieur. Par analogie, le principe de séparation du Frantz peut ainsi être comparé à celui du spectromètre de masse, les susceptibilités magnétiques des minéraux correspondant à la masse des isotopes séparés. Le Frantz a ainsi été utilisé pour tenter de séparer proprement les olivines des clinopyroxènes, mais les résultats obtenus furent très contrastés d'un échantillon à l'autre. En effet, si des degrés de pureté très satisfaisants (plus de 90% d'une seule espèce minérale) ont été obtenus dans les meilleurs cas, ce procédé de séparation s'est au contraire révélé inadapté pour d'autres échantillons. En particulier, il n'a jamais été possible de séparer efficacement les olivines et les pyroxènes des basaltes de l'Etna. Une observation à plus petite échelle des clinopyroxènes etnaïens a permis de mettre en évidence la présence en leur sein d'abondantes inclusions d'olivines et d'oxydes de fer. Ce caractère peut ainsi être mis en avant pour suggérer que les deux espèces minérales (olivines et des pyroxènes) ont des populations dont les susceptibilités magnétiques se chevauchent largement, interdisant ainsi une séparation efficace par les méthodes magnétiques. En revanche, pour d'autres échantillons comme les basaltes alcalins du Mauna Kea (Hawaii), les caractéristiques pétrologiques des minéraux ont permis un tri d'excellente qualité (Fig. II.1).

Ces limites du Frantz posent problème lorsque de grandes quantités de minéraux (plusieurs grammes) doivent être séparées, comme c'est le cas pour la mesure du  $^{10}\text{Be}$ .

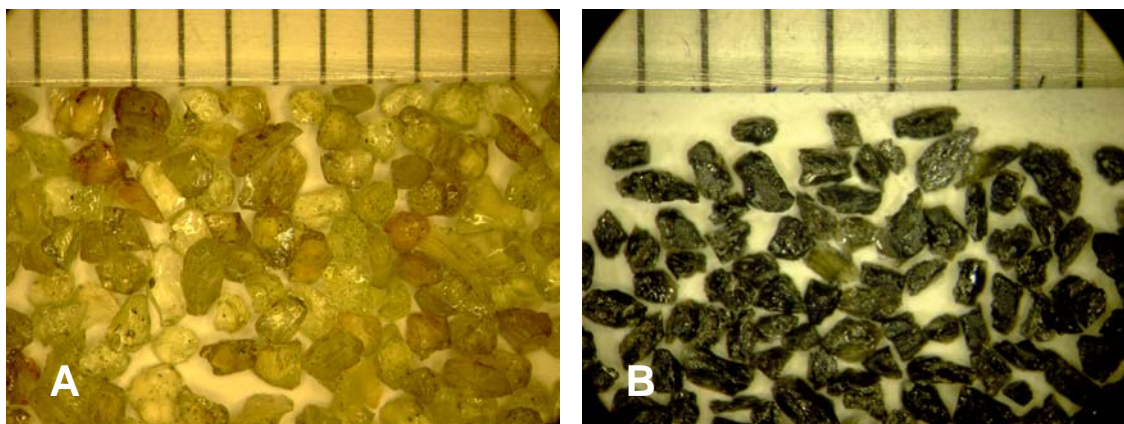


**Fig. II.1 – Photos du séparateur Frantz du CRPG (Nancy)**

### 1.3.6 Tri manuel

Le tri à la main (handpicking) est réalisé avec une pince sous loupe binoculaire (grossissement  $\times 50$ ) sur les concentrés de phénocristaux obtenus par les traitements préalables successifs. Deux types de tri ont été réalisés, en fonction de la masse d'échantillon désirée : (i) un *tri négatif* pour les échantillons destinés à la mesure du  $^{10}\text{Be}$ . Les grains altérés et les fragments de lave non cristallisés sont enlevés dans le but d'affiner la pureté de l'échantillon. (ii) un *tri positif* pour les échantillons destinés à l'analyse du  $^3\text{He}$ . Dans ce cas, tous les grains dévolus à l'analyse sont prélevés un par un à la main (Fig. II.2). Ce faisant il est ainsi possible de sélectionner les minéraux les plus purs, dépourvus d'inclusion fluides ou solides. Un soin tout particulier a aussi été apporté pour éviter les minéraux comportant des morceaux de gangue basaltique accrochée. La matrice silicatée non cristallisée est en effet enrichie en U et en Th par rapport aux phénocristaux maphiques (d'un facteur  $10^2$  à  $10^4$ ). Or, U et Th produisent du  $^4\text{He}^*$  par décroissance radioactive. L'isotope 4 de l'hélium est utilisé comme référence pour évaluer la quantité d' $^3\text{He}$  magmatique contenu dans l'échantillon (cf équation 3 §2.1). Une présence incontrôlable de  $^4\text{He}^*$  radiogénique pourrait ainsi causer une

surestimation de l'abondance en  $^4\text{He}$  magmatique et serait ainsi préjudiciable à la correction et donc à la justesse de la mesure du  $^3\text{He}$  cosmogénique.



**Fig. II.2 – Résultat du tri manuel de phénocristaux, (A) olivines et (B) clinopyroxènes, d'un basalte du Mauna Kea (Hawaii, échantillon MK10)**

Il faut aussi préciser que, pour chaque échantillon, une aliquote d'une dizaine de minéraux a été mise de côté dans le but d'analyser sa composition chimique moyenne à la sonde électronique. Il est en effet très important de connaître la composition chimique des minéraux dans l'optique de déterminer les taux de production avec précision.

De plus, dans le cas des échantillons de l'Etna, qui sont particulièrement riches en U et en Th, des aliquotes (~300 mg) de phénocristaux et de basalte ont été analysées par ICPMS (Elan 6000) pour déterminer leurs teneurs en  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ . Cette mesure est entachée d'une incertitude analytique de l'ordre de 5% ( $1\sigma$ ).

## 2 Analyse du $^3\text{He}$ cosmogénique

Toutes les analyses d'hélium présentées dans ce manuscrit ont été réalisées au laboratoire de gaz rares du Centre de Recherches Pétrographique et Géochimiques (CRPG) à Nancy.

## 2.1 Caractéristiques géochimiques de l'hélium

L'hélium (He), deuxième élément le plus abondant de l'univers, tient son nom du fait qu'il est majoritairement produit dans les étoiles par fusion nucléaire de l'hydrogène (*helios* = soleil en grec). Comme tous les éléments de la famille des gaz rares (dernière colonne du tableau de Mendeleïev), l'hélium a sa couche électronique externe saturée et est donc, en théorie, un élément inerte. Deux isotopes dont le noyau est stable sont connus : le  $^3\text{He}$  et le  $^4\text{He}$ . Dans l'atmosphère terrestre, le rapport élémentaire  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ( $R_A$ ) est de  $1.384 \cdot 10^{-6}$ .

La présence de  $^3\text{He}_c$  cosmogénique in situ a pour la première fois été mise en évidence dans des échantillons terrestre en 1986 par Mark Kurz (Kurz, 1986). Son étude était consacrée à la résolution du problème posé par la mesure de rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  particulièrement élevés constatés dans des basaltes sommitaux de l'île de Maui, à Hawaii.

Au sein des phénocristaux maphiques (olivines et clinopyroxènes) les 2 isotopes de l'hélium peuvent avoir diverses origines (Table II.1) :

$^3\text{He}$	$^4\text{He}$
Magmatique (ou primordial)	Magmatique (ou primordial)
Cosmogénique <i>spallation sur</i> <i>O, Si, Mg, Fe, Ca</i>	Radiogénique <i>Décroissance radioactive de</i> $^{238}\text{U}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{147}\text{Sm}$
Nucléogénique $^6\text{Li}(n, \alpha) ^3\text{H}$	Cosmogénique <i>spallation</i>

**Table II.1 – Principales origines des isotopes 3 et 4 de l'hélium dans les phénocristaux maphiques**

*NB: La composante cosmogénique du  $^4\text{He}$  est caractérisée par des niveaux d'abondance négligeables par rapport aux autres composantes radiogénique et magmatique. Même si l'existence du  $^4\text{He}$  cosmogénique n'a pas encore été attestée sur des échantillons terrestres, les principes physiques de la spallation indiquent que son taux de production devrait être proche de celui du  $^3\text{He}$  cosmogénique. Cette considération implique que l'abondance du  $^4\text{He}$  cosmogénique est inférieure de plusieurs ordres de grandeur aux composantes magmatiques et radiogénique, pour n'importe quelle histoire d'exposition, même très longue.*

Dans certaines conditions (roches pauvres en U et Th, âge de cristallisation  $< 100$  kyr) les composantes nucléogénique de l' $^3\text{He}$  et radiogénique de l' $^4\text{He}$  sont en abondance suffisamment basses pour être négligées. Ces conditions sont en particulier vérifiées pour les

phénocristaux prélevés sur le volcan Haleakala (âge d'éruption des laves ~500 ka) dans lesquels Mark Kurz a découvert le  $^3\text{He}$  cosmogénique terrestre en 1986.

Pour déterminer correctement la concentration en  $^3\text{He}$  cosmogénique ( $^3\text{He}_c$ ), il faut donc parvenir à estimer la composante magmatique ( $^3\text{He}_m$ ) afin de corriger le  $^3\text{He}$  total ( $^3\text{He}_{\text{total}}$ ) extrait des phénocristaux :

$$^3\text{He}_{\text{total}} = ^3\text{He}_c + ^3\text{He}_m \quad (1)$$

Or, la distribution de l'hélium n'est pas homogène au sein des phénocristaux maphiques : la composante magmatique ( $^3\text{He}_m$  et  $^4\text{He}_m$ ) est principalement contenue dans les inclusions fluides, alors que la majorité de la composante cosmogénique ( $^3\text{He}_c$ ) se trouve dans le réseau cristallin (des olivines ou des clinopyroxènes). Il est possible de tirer avantage de cette répartition hétérogène en procédant à une extraction en deux étapes. Cette méthode mise au point par Mark Kurz (Kurz, 1986) consiste (i) à extraire l'hélium magmatique ( $^3\text{He}_m$  et  $^4\text{He}_m$ ) et analyser sa composition isotopique (valeur du rapport  $\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_m$ ) grâce à une première étape de broyage *in vacuo* puis, (ii) à extraire la totalité du gaz restant ( $^3\text{He}_c$ ,  $^3\text{He}_m$  et  $^4\text{He}_m$ ) par fusion.

La correction magmatique peut alors être réalisée puisque la composition isotopique de l'hélium d'origine magmatique est supposée homogène entre les inclusions fluides et la matrice cristalline (Marty et al., 1994):

$$^3\text{He}_m = ^4\text{He}_m \times \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_m \quad (2)$$

En pratique, pour la majorité des laves récentes, la connaissance du rapport  $^3/4$  magmatique déterminé par broyage et de l'abondance du  $^4\text{He}$  extrait par fusion ( $^4\text{He}_f$ ) permet ainsi de corriger le  $^3\text{He}$  extrait par fusion ( $^3\text{He}_f$ ) pour déterminer  $^3\text{He}_c$  :

$$^3\text{He}_c = ^3\text{He}_f - ^4\text{He}_f \times \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{br} \quad (3)$$

## **2.2 Extraction, purification et analyse de l'hélium par spectrométrie de masse gaz rares**

Les gaz rares sont des éléments dont les teneurs sont si basses que leur mesure doit être réalisée dans des conditions analytiques extrêmement rigoureuses, avec une technologie spécifique. Par exemple, 1g d'olivines exposées pendant 1000 ans au niveau de la mer à l'équateur contient moins de  $10^5$  atomes (soit  $1.10^{-19}$  mol) de  $^3\text{He}$  cosmogénique. Or, à cette même altitude, 1L d'air contient environ  $3.10^{-10}$  mol de  $^3\text{He}$ . Il est donc indispensable d'utiliser un dispositif analytique dans lequel le gaz de l'échantillon peut être extrait et analysé à l'abri de toute *contamination* atmosphérique. Il faut donc que le niveau de pression du volume d'analyse soit le plus bas possible, afin de minimiser le blanc d'hélium et, partant, la limite de détection.

Pour remplir de telles conditions, l'extraction, la purification et l'analyse du gaz sont réalisées à l'intérieur de volumes en acier (d'autres matériaux tel le verre, ou le quartz sont moins adaptés en raison de leur perméabilité élevée à l'hélium) conçus pour vérifier les conditions d'étanchéité (système de joints CF® et Swagelok ®) et de propreté indispensables à l'ultravide ( $P < 10^{-8}$  mbar).

### **2.2.1 Extraction du gaz magmatique par broyage in vacuo**

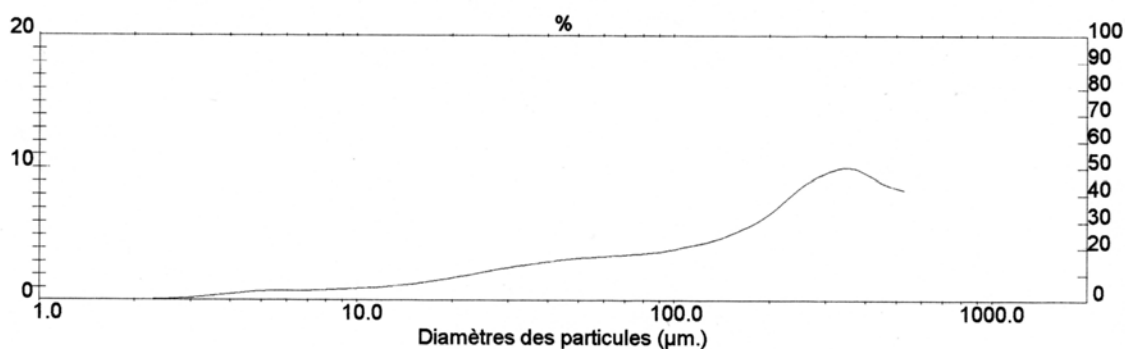
Afin de supprimer les poussières et une contamination par toute substance organique, les phénocristaux sont nettoyés 5 min dans un bain d'acétone placé dans une cuve à ultrasons. Puis, après avoir été séché, l'échantillon, dont la masse typique est comprise entre 0.3 et 1g, est placé au fond d'un tube en acier avant d'être recouvert par un piston en fer doux de dimensions 1.6 cm de diamètre, 4.5 cm de longueur et de masse  $\sim 70$  g. Les tubes sont ensuite branchés sur la ligne d'extraction (3 tubes peuvent être branchés simultanément sur la ligne) puis pompés pendant 8 heures par une pompe turbomoléculaire. Pour abaisser la pression à un niveau suffisamment bas ( $< 10^{-8}$  mbar), il est nécessaire de chauffer à des températures supérieures à  $150^\circ\text{C}$  tous les volumes qui ont été *remis à l'air* lors du chargement des échantillons. Cet étuvage permet d'éliminer de la paroi interne de la ligne les molécules ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar) dont l'énergie d'adsorption ne pourrait être vaincue sous l'action unique d'un pompage à température ambiante.

Le broyage des échantillons est réalisé en activant le piston en acier sous l'effet d'un champ magnétique alternatif produit par trois solénoïdes empilés. La fréquence est réglée à 100 coups par minute, avec une énergie d'environ 0.13 J/coups.



Le temps alloué au broyage est le résultat d'un compromis entre l'exigence d'extraire une quantité suffisante de gaz magmatique et celle de ne pas broyer trop finement l'échantillon. La purge du gaz magmatique a pour effet bénéfique de minimiser la correction de  $^3\text{He}$  magmatique et, ainsi, d'abaisser l'incertitude propagée sur le  $^3\text{He}$  cosmogénique (Fig. II.13). Toutefois, tenter de purger la majorité de l'hélium magmatique par un broyage prolongé peut avoir pour effet indésirable de provoquer une perte partielle du  $^3\text{He}$  cosmogénique. En effet, de récentes études (Yokochi et al., 2005), (Blard et al., 2006), et Chap. III) ont montré qu'un tel broyage peut provoquer une perte significative de l'hélium contenu dans la matrice de la fraction la plus fine ( $< 150 \mu\text{m}$ ), alors que, depuis vingt ans que la technique est utilisée, ce problème potentiel n'avait pas été mis en évidence (Licciardi et al., 1999), (Dunai and Wijbrans, 2000).

Pour des échantillons de taille typique  $\sim 0.5 \text{ g}$ , l'expérience a montré qu'une durée de 3 à 5 minutes (300 à 500 coups) offre le meilleur compromis. La distribution granulométrique d'un échantillon ayant été soumis à un broyage de 300 coups a été mesurée par granulométrie laser (Fig. II.3). Si la majorité (plus de 60%) des grains reste supérieure à  $100 \mu\text{m}$ , avec un mode centré sur  $320 \mu\text{m}$ , on note clairement l'apparition d'un nouveau mode à  $40 \mu\text{m}$ . Il semble toutefois que l'abondance de cette fraction fine soit inférieure à celle constatée au chapitre III. L'origine de cette disparité peut résider dans l'utilisation de minéraux d'olivines différents. En effet, les minéraux broyés dont la distribution granulométrique est présentée au chapitre III proviennent de surfaces altérées, contrairement à ceux présentés ici qui sont issus d'une xenolite fraîche. Ceci pourrait ainsi être responsable d'un contraste de propriétés mécaniques de résistance au broyage. Cette observation permet de souligner la nécessité de tenir compte du type et de l'histoire des minéraux analysés avant de choisir le protocole de broyage à appliquer.



**Fig. II.3 – Distribution d'un échantillon d'olivines ayant subi 3 min de broyage (300 coups).** La mesure a été réalisée par granulométrie laser.

Le gaz extrait par broyage *in vacuo* est ensuite purifié pendant plusieurs minutes à l'aide de plusieurs pièges (*cf* § 2.2.3) avant d'être envoyé dans le spectromètre de masse VG5400 pour mesurer les abondances respectives en  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ , et, de fait, le rapport isotopique  $\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{broyage}}$ .

Les blancs sont réalisés suivant le même protocole, c'est à dire en actionnant le piston pendant 3 ou 5 minutes dans un tube chargé à blanc. 21 répétitions de ce protocole ont donné des valeurs du blanc de  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  comprises entre  $1.4$  et  $4.3 \cdot 10^{-15}$  mol ( $1\sigma$ ) et entre  $1.2$  et  $2.1 \cdot 10^{-20}$  mol ( $1\sigma$ ). S'il n'a pas été possible d'établir une relation entre le temps de broyage et la magnitude du blanc, il faut toutefois noter que ces valeurs sont 5 à 10 fois supérieures à celles mesurées en conditions statiques, avec le cylindre au repos.

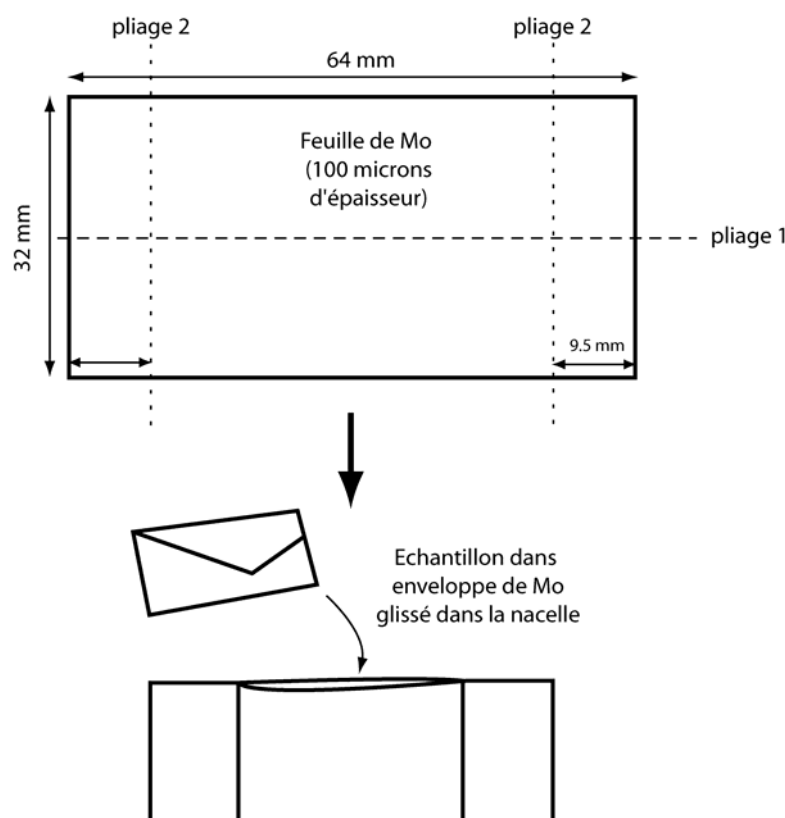
## 2.2.2 Extraction du gaz magmatique par fusion *in vacuo* dans un four HT

Le but poursuivi est d'extraire la totalité de l' $^3\text{He}$  cosmogénique des échantillons. L'hélium produit *in situ* est essentiellement contenu dans le réseau cristallin des olivines ou des clinopyroxènes. Or la diffusivité ( $D(T) = D_0 \cdot e^{-E_a/RT}$ ) de ces phénocristaux (Trull and Kurz, 1993) impose de chauffer les grains à des températures supérieures à  $1500^\circ\text{C}$  pour que plus de 98% de l'hélium matriciel soit extrait par diffusion en un temps raisonnable ( $< 30$  min). Ce calcul est valable pour des phénocristaux dont la granulométrie est comprise entre  $150$  et  $800 \mu\text{m}$ . Mais pour garantir une extraction totale du gaz, une solution conservatrice est de chauffer les échantillons au-delà de leur température de fusion, qui est comprise entre  $1600$  et  $1800^\circ\text{C}$ , celle-ci dépendant de leur composition.

Par ailleurs, étant donnée la gamme de concentrations en  $^3\text{He}_c$  attendue (de  $10^5$  à  $10^8$   $\text{at.g}^{-1}$ ), les limites de détection du système imposaient d'analyser des échantillons de taille supérieure à  $100 \text{ mg}$ . De telles quantités sont au-delà de la capacité maximale analysable par le système laser  $\text{CO}_2$  utilisé au CRPG (Gayer, 2003). Par conséquent il a été nécessaire de concevoir et mettre en oeuvre un autre système d'extraction haute température.

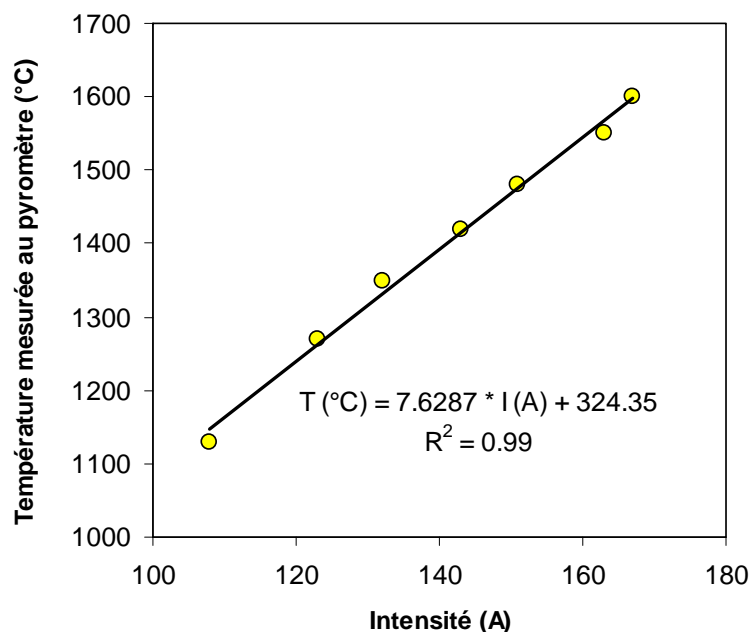
La mise au point de ce système a nécessité un fort investissement puisqu'il a fallu plusieurs mois pour mener à bien la conception, le montage et le développement au sein du laboratoire gaz rares du CRPG. Le système d'extraction conçu est un four haute température (HT) au sein duquel des échantillons de  $0.1$  à  $1 \text{ g}$  peuvent être chauffés par effet Joule jusqu'à  $1800^\circ\text{C}$  tout en vérifiant les conditions requises de l'ultravide pour l'analyse des gaz rares (*cf*

plans en Annexe). Sa conception est inspirée du système dévolu pour l'extraction du  $^4\text{He}$  dans le cas de la thermochronologie (U-Th)/He. A l'inverse des systèmes commercialisés par les entreprises spécialisées, ce four ne possède qu'une seule enceinte ultravide. Ce choix technologique s'est imposé sous la contrainte de concevoir un système simple et robuste avec des moyens limités. Les échantillons sont accueillis dans des nacelles en forme de bonbons qui sont réalisées par pliage d'une feuille de molybdène de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Fig. II.4). Il a fallu procéder à de nombreux tests avant de sélectionner cette géométrie qui garantit un chauffage optimal et homogène de l'échantillon par conduction et rayonnement.



**Fig. II.4 – Schéma de réalisation des nacelles en Mo pour le four hautes températures**

Le chauffage de ces nacelles en Mo est assuré par le passage d'un courant de haute intensité (jusqu'à 250 A) et de basse tension (1 à 2 V) qui est conduit dans l'enceinte ultravide via des passages électriques en cuivre montés sur des brides couteau de type CF16®. Comme il est crucial de connaître la température de chauffage, chaque nacelle a été calibrée à l'aide d'un pyromètre optique (Fig. II.5).



**Fig. II.5 – Exemple de loi empirique T vs I obtenue pour l'une des nacelles en molybdène par calibration au pyromètre optique**

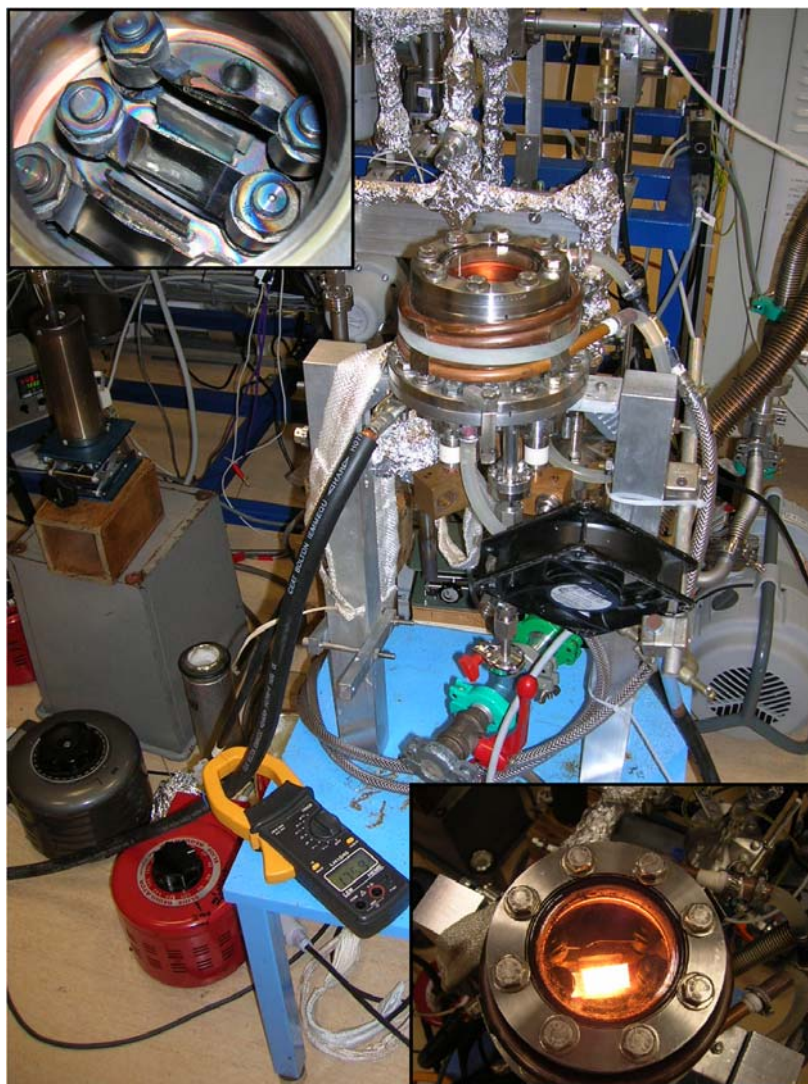
Pour déterminer cette loi empirique reliant T à l'intensité, le four est équipé d'un hublot en verre sans lequel le rayonnement des nacelles ne serait pas accessible au pyromètre. La loi de calibration obtenue est linéaire. Sa validité a de plus été vérifiée en fondant des métaux dont la T de fusion est connue (Al et Cu,  $T_{\text{fusion}} = 660$  et  $1085^{\circ}\text{C}$ ). Ce contrôle n'a pas révélé de biais systématique des températures mesurées au pyromètre. L'incertitude aléatoire peut toutefois être estimée à  $\pm 100^{\circ}\text{C}$ , celle-ci résultant des variations de la résistance des nacelles. Le refroidissement du four est assuré par un système de circulation d'eau et deux ventilateurs (Fig. II.6).

Lors de l'analyse des échantillons, le hublot est remplacé par un couvercle en acier en forme de U qui a le double avantage de réduire le volume interne du four et de ne pas être perméable à l'hélium de l'atmosphère (Fig. II.6).

Les tests d'extraction réalisés sur des phénocristaux maphiques ont permis de montrer que le protocole d'extraction le plus efficace était une chauffe pendant 15 minutes à  $1700^{\circ}\text{C}$  pour les olivines (Fo80) et  $1550^{\circ}\text{C}$  pour les clinopyroxènes. Ces températures sont dans la zone de transition vitreuse, juste en deçà du point de fusion des minéraux et elles permettent d'extraire près de 99% de la totalité de l'hélium contenu dans le réseau cristallin. Il est de plus préférable de ne pas monter les échantillons au-delà de ces températures car la fusion complète des échantillons engendre la formation d'un alliage avec le Mo des nacelles qui

deviennent alors inutilisables. Le respect scrupuleux du protocole élaboré permet en outre d'analyser jusqu'à une dizaine d'échantillons par nacelle avant de devoir la renouveler.

Il est très important de procéder au dégazage de chaque nacelle nouvellement montée en la chauffant pendant 30 min au-delà de 1800°C. Sans cette précaution les blancs d'hélium seraient rédhibitoires pour une analyse précise des premiers échantillons accueillis.



**Figure II.6 – Photos du four haute température conçu au CRPG**

Les blancs mesurés en chauffant les nacelles à vide selon le protocole retenus sont de  $1.0$  à  $3.2 \cdot 10^{-15}$  mol et de  $1.0$  à  $3.6 \cdot 10^{-20}$  mol pour  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$  (résultats obtenus par répétition de 15 analyses, gamme de variation donnée à  $1\sigma$ ).

Les échantillons broyés sont récupérés puis tamisés afin de supprimer la fraction inférieure à 150 microns (*cf* Chap. III), puis soigneusement pesés avec une incertitude de  $\pm 0.1$

mg, et emballés dans des petites enveloppes de molybdène avant d'être chargés dans les nacelles en Mo (Fig. II.4). Chaque étape de recharge d'échantillons exige d'ouvrir le four à l'atmosphère. Après chaque remplacement d'échantillons, le dispositif est donc étuvé à plus de 150°C pendant au moins 8 heures sous pompage turbomoléculaire.

### 2.2.3 Ligne de purification

Que ce soit sous l'action du piston de broyage ou sous celle du chauffage dans le four HT, l'extraction de l'hélium contenu dans les échantillons s'accompagne inévitablement d'une libération d'autres gaz ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , hydrocarbures, Ar) qui proviennent soit du métal du système d'extraction, soit de l'échantillon lui-même. L'abondance de ces gaz peut générer une augmentation de pression jusqu'à des niveaux ( $>10^{-5}$  mbar) qui interdisent une analyse fiable et peuvent en outre endommager le spectromètre de masse. Avant toute analyse de l'hélium, il est donc indispensable de procéder à la suppression de ces gaz indésirables. Pour ce faire, le gaz issu du volume d'extraction (*i.e.* des tubes de broyage ou du four HT) est détendu dans une ligne de purification. Celle-ci est constituée par une succession de volumes tubulaires interconnectés par des vannes manuelles ou pneumatiques (Fig. II.7 et II.8).

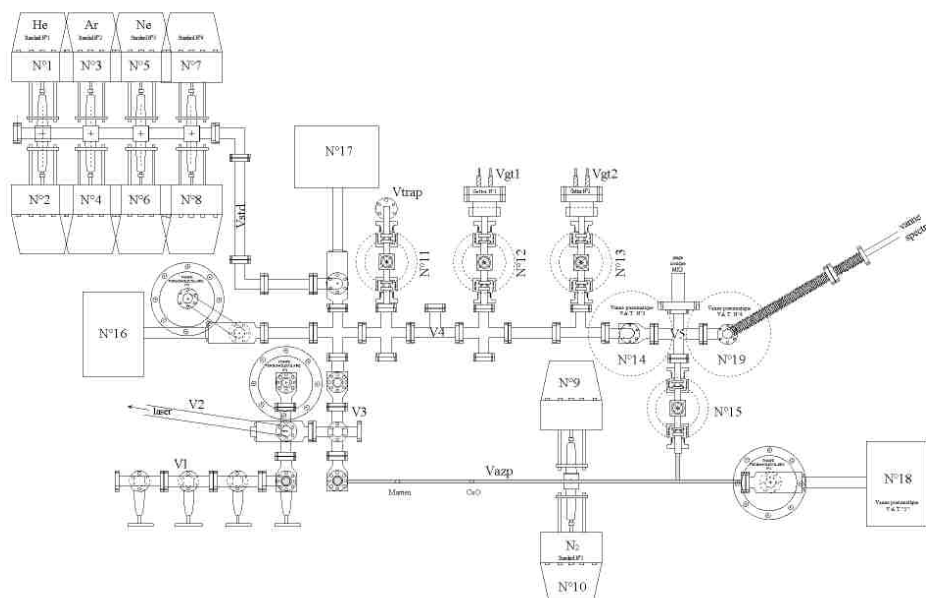
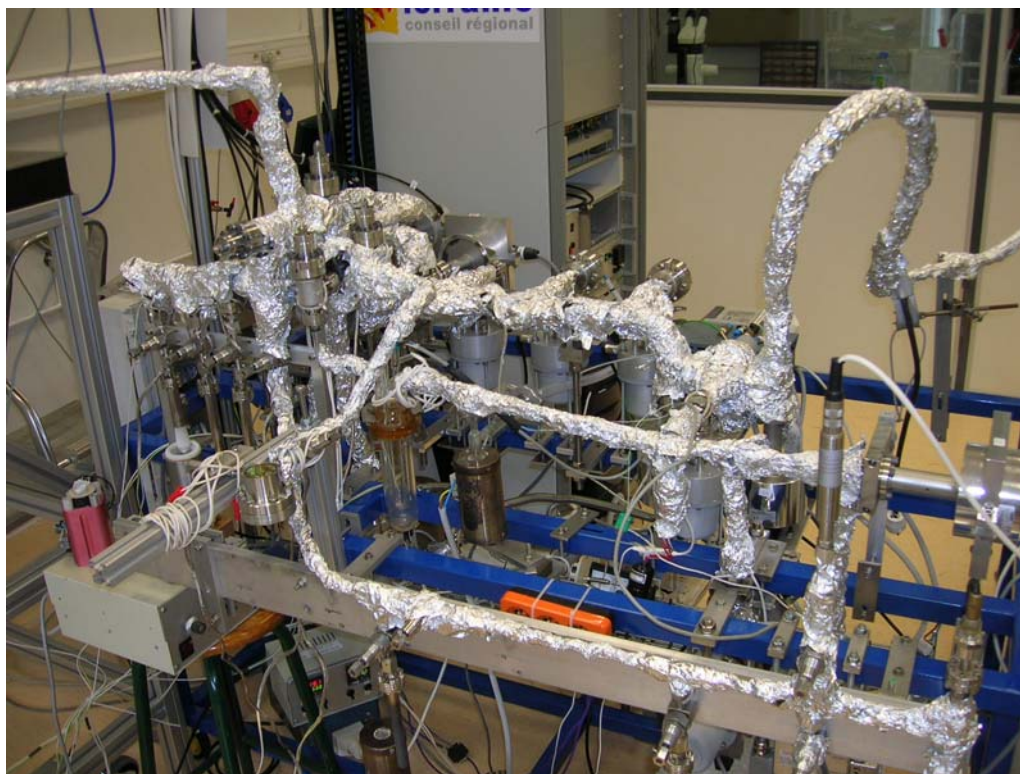


Fig. II.7 – Schéma de la ligne d'extraction et de purification « Genesis »





**Fig. II.8 – Photo de la ligne d'extraction et de purification « Genesis »**

Certains volumes sont reliés à des pièges dits physiques, qui contiennent du charbon actif ou du fritté refroidi à  $-196^{\circ}\text{C}$ , ou chimiques (*getter*), qui sont remplis de mousse de titane. Les pièges physiques ont une grande surface spécifique et ont la propriété d'adsorber les gaz via des liaisons faibles de type Van Der Waals. Ce mode de fixation confère à ces pièges l'avantage d'être réversibles et de pouvoir ainsi être régénérés par simple chauffage. Aussi, est-il préférable de commencer la purification d'un gaz extrait, qui est par définition très « sale » par un piégeage de type physique. Les pièges en mousse de titane permettent au contraire une fixation des gaz réactifs par la création de liaison chimique forte (*i.e.* covalente). Le piégeage est d'abord réalisé à chaud, à plus de  $700^{\circ}\text{C}$ , car la cinétique réactionnelle est plus rapide à de telles températures. Les pièges en mousse de titane sont ensuite refroidis à température ambiante, afin de permettre la fixation du  $\text{H}_2$ . Ces pièges chimiques n'ont pas une durée de vie illimitée et un soin particulier doit donc être apporté pour les préserver. La routine de purification suivie est rigoureusement identique pour tous les échantillons, chaque étape de piégeage (5 minutes par piège en général) étant chronométrée rigoureusement. Au cours de la purification du gaz, la pression est régulièrement vérifiée à l'aide d'une jauge ionique. Lorsque celle-ci est redescendue à un niveau suffisamment bas ( $< 10^{-7}$  mbar), le gaz

est envoyé à l'intérieur du spectromètre de masse pour analyse. A cet instant, seuls le néon et l'hélium sont présents, les autres gaz ayant été piégés, y compris les gaz rares lourds (Xe, Kr, Ar), qui ont des énergies d'adsorption suffisamment basses pour permettre leur fixation sur le charbon actif à  $-196^{\circ}\text{C}$ .

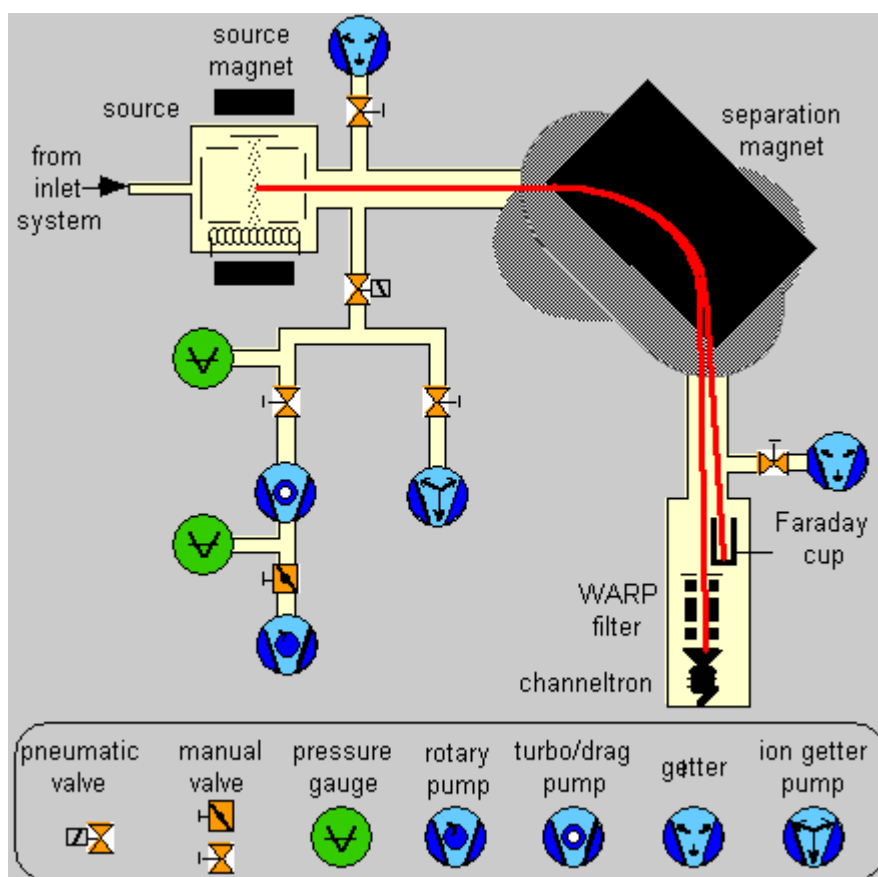
Tous les volumes de la ligne sont connus avec une incertitude de  $\pm 1\%$  ( $1\sigma$ ). De plus la ligne est reliée à des ballons de standards, qui sont remplis d'un gaz dont la composition isotopique et l'abondance élémentaire sont connues avec une précision de l'ordre de 2%. Ils sont ainsi utilisés à dessein de calibrer le spectromètre dont la sensibilité varie avec le temps.

Comme les sessions d'analyses du présent travail doctoral ont été réalisées lors de deux campagnes (février-mars 2004 et juillet-août 2005) sur des lignes différentes, deux standards distincts ont été utilisés : l'un est un gaz volcanique naturel de la Réunion de rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$   $12.41 \pm 0.09$  Ra et l'autre est un standard synthétique d'hélium pur, le HESJ, dont la composition a la valeur de référence  $20.63 \pm 0.1$  Ra (Matsuda et al., 2002). La pression d'hélium contenue dans ces bouteilles a été à la fois mesurée par manomètre et vérifiée vis-à-vis d'un standard d'air par calibration croisée au spectromètre de masse (voir (Gayer et al., 2004)).

#### **2.2.4 Analyse isotopique et élémentaire au spectromètre de masse VG5400**

Le spectromètre de masse utilisé pour mesurer les compositions isotopiques et élémentaires de l'hélium est le VG5400 (Fig. II.9). Sa source de type Nier fonctionne en mode statique. Le nombre d'atomes d'hélium ionisés dans la source (Energie de 1<sup>ère</sup> ionisation :  $2\,372.3$  kJ/mol) se doit d'être suffisants pour obtenir un signal mesurable. Cette contrainte a donc imposé de travailler avec un courant de trapp de  $400\,\mu\text{A}$ . Le VG5400 est caractérisé par une résolution de masse suffisamment élevée ( $\Delta m/m = 600$ ) pour séparer le  $^3\text{He}^+$  du pic composite  $\text{DH}^+/\text{H}^+$ . L'un des collecteurs est une cage de Faraday dont l'amplificateur a une résistance de  $10^{10}$  ohm. L'autre collecteur est un multiplicateur d'électrons qui permet l'amplification de signaux selon un facteur supérieur à  $10^6$  et qui autorise la détection de concentrations aussi faibles que celles caractéristiques de l' $^3\text{He}$  cosmogénique terrestre.





**Fig. II.9 – Schéma du spectromètre de masse gaz rares VG 5400**

Une fois la purification du gaz accomplie, le gaz à analyser est détendu dans le spectromètre de masse. L'analyse commence par le balayage de la masse 3 par variation du champ de l'électroaimant vers les valeurs croissantes. Le logiciel est programmé pour détecter le centre du pic de  $\text{HD}^+/\text{H}_3^+$  ( $m = 3.022$ ). Puis, le champ électrique de l'aimant est ajusté pour se déplacer d'un écart de masse de 0.06 et ainsi centrer le pic de  $^3\text{He}$  ( $m = 3.016$ ) sur le multiplicateur. La détection du pic de  $^4\text{He}$  sur la cage de Faraday est directe. Le bruit de fond électronique de chaque détecteur est mesuré et soustrait aux signaux de  $^4\text{He}$  et  $^3\text{He}$ .

Chaque cycle d'analyse se déroule comme suit : le signal de  $^4\text{He}$  (en Volts) est intégré 3 secondes sur la cage de Faraday, avant que l'aimant ne s'ajuste sur le centre du pic de  $^3\text{He}$  dont la hauteur est alors mesurée pendant 30 secondes par le compteur d'ions branché sur le multiplicateur d'électrons. L'analyse proprement dite comporte 30 cycles identiques soit un temps total de 40 minutes environ. Il faut préciser que le logiciel de pilotage fourni par VG convertit automatiquement le signal analysé par le compteur d'ions en volts plutôt que de le laisser en coups par seconde (ou Hz). Par soucis de commodité les signaux de  $^3\text{He}$  donnés par

la suite le seront en volt (ou A), bien que cette conversion n'ait pas de véritable justification physique.

Pour convertir ces signaux électriques mesurés en abondances atomiques de  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ , il est nécessaire de tenir compte de la sensibilité du spectromètre, du coefficient de dilution et des blancs.

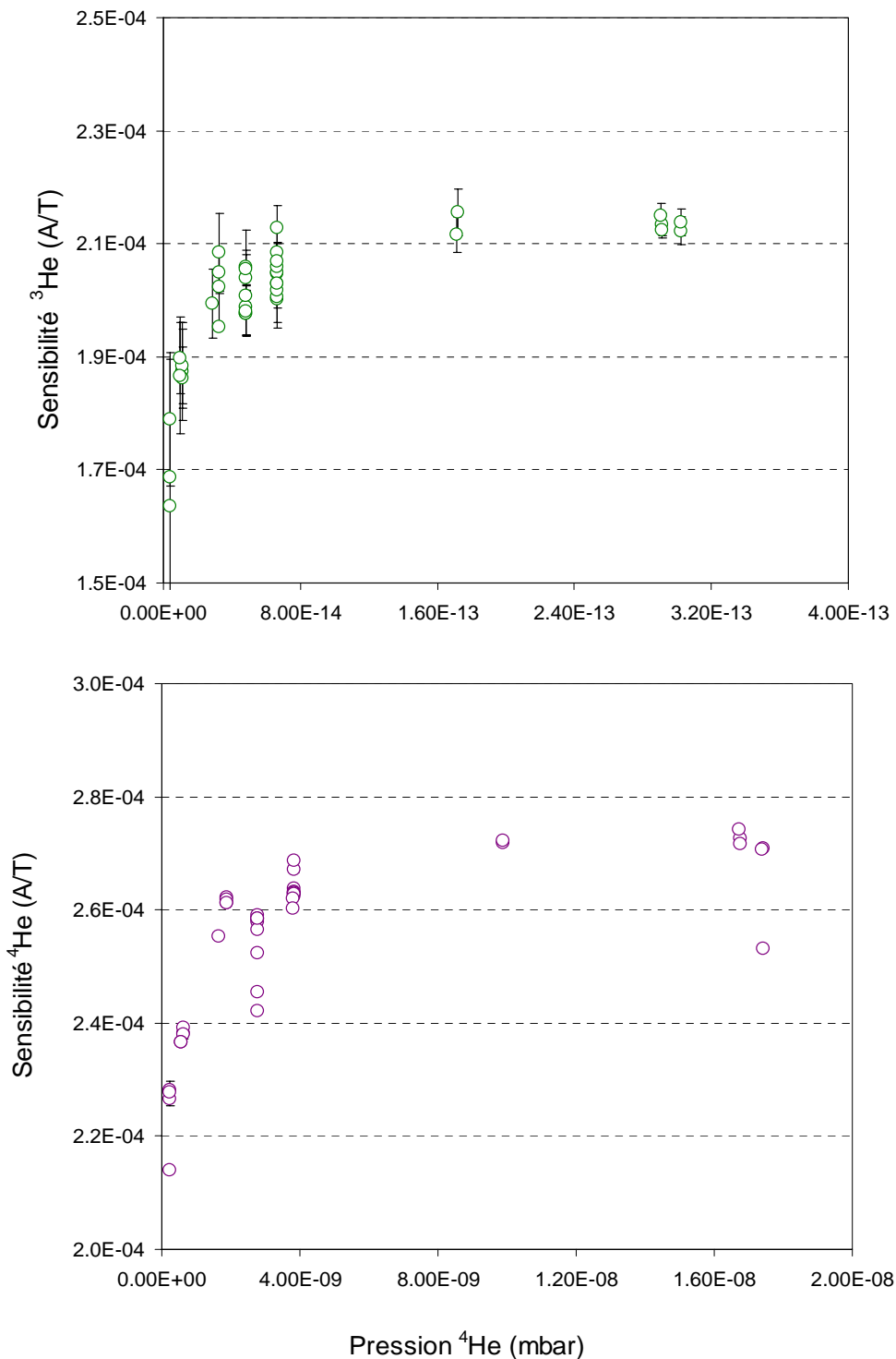
### 2.2.5 Détermination de la sensibilité du spectromètre de masse

La sensibilité du spectromètre de masse correspond au rapport signal électrique / quantité de gaz analysé. Pour comparaison inter laboratoires, la sensibilité est en général exprimée en A/Torr, et non en Volts/Torr, afin de s'affranchir de la valeur de la résistance de l'amplificateur. La réponse du spectromètre de masse étant soumise aux fluctuations de son électronique, il est nécessaire de déterminer au moins quotidiennement la sensibilité spécifique pour chaque isotope de l'hélium ( $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ ) à l'aide du standard. Cette calibration est réalisée en suivant exactement le même protocole que les échantillons et en introduisant dans le spectromètre de masse une quantité connue de gaz standard. Il est alors possible de calculer la sensibilité  $S$  selon :

$$S = \frac{U}{R \times P} \quad (4)$$

$U$  (V) étant le signal mesuré par le détecteur,  $R$  ( $\Omega$ ) la résistance du collecteur et  $P$  (Torr) la pression partielle de l'isotope analysé.

La pression partielle est déterminée par le nombre de moles de gaz de standard introduit et la dilution effectuée dans les différents volumes de la ligne. En analysant plusieurs standards qui ont subi des dilutions variables, il est ainsi possible de vérifier l'évolution de la sensibilité du spectromètre de masse en fonction de la pression partielle d'hélium (Fig. II.10).



**Fig. II.10 – Influence de la pression du gaz analysé sur la sensibilité du VG5400 constatée sur une période de trois semaines d’analyse en mars 2004.**

Les sensibilités sont constantes et s’alignent sur un plateau lorsque les pressions de  $^3\text{He}$  et de  $^4\text{He}$  sont respectivement supérieures à  $1.10^{-13}$  et  $5.10^{-9}$  mbar. En revanche, on observe une diminution de la sensibilité pour des pressions inférieures à ces valeurs limites. Cette dépendance de la sensibilité caractéristique des sources Nier ([Burnard and Farley,](#)

2000), est d'autant plus forte que le courant de trapp est élevé. Dans le cas présent, c'est-à-dire pour un courant de trapp de 400  $\mu\text{A}$ , la sensibilité peut en effet descendre en deçà de 80% de la valeur maximale pour les très basses pressions de He. La gamme d'abondance des échantillons analysés se situe au niveau de la rupture de pente, dans une zone où la sensibilité présente des valeurs de 2 à 8 % inférieures à la valeur plateau. Aussi, afin de procéder à une estimation de la sensibilité qui soit la plus juste possible, les standards analysés ont-ils été dilués afin que leurs signaux soient le plus proche possible de ceux des échantillons.

### 2.2.6 Calcul de l'abondance

L'abondance A (mol) d'un échantillon est calculée en appliquant :

$$A_{\text{mesurée}} = \frac{U \times v_{\text{ex}}}{R \times S \times D \times 760 \times v_{\text{mol}}} \quad (5)$$

Avec U (V) intensité du signal,  $v_{\text{ex}}$  ( $\text{cm}^3$ ) le volume du système d'extraction, R ( $\Omega$ ) la résistance du détecteur, S (A/Torr) la sensibilité, D le coefficient de dilution et  $v_{\text{mol}}$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  STP) le volume molaire du gaz considéré.

L'abondance ainsi calculée est ensuite corrigée de la valeur du blanc afin d'obtenir la véritable abondance de gaz contenue dans l'échantillon:

$$A_{\text{éch}} = A_{\text{mesurée}} - A_{\text{blanc}} \quad (6)$$

Les abondances ainsi obtenues en moles sont ensuite divisées par la masse de l'échantillon afin de les transformer en concentrations C en  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  :

$$C = A_{\text{éch}}/m \quad (7)$$

### 2.2.7 Détermination des incertitudes analytiques

Les concentrations en  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  des échantillons sont déterminées à l'aide de machines qui ne sont malheureusement pas parfaites et qui génèrent ainsi des mesures entachées d'incertitudes. Les calculs font de plus intervenir plusieurs grandeurs physiques

(e.g. les volumes de la ligne) dont les valeurs physiques ne sont pas connues avec une précision absolue.

Les lois de la statistique sont utilisées pour déterminer l'incertitude analytique totale associée à la mesure d'une concentration.

Soit  $y$  une grandeur physique fonction de  $x_1, x_2, \dots, x_n$  dont les incertitudes associées sont, respectivement  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_n$  :

$$y = f(x_1, x_2, x_i, \dots, x_n) \quad (8)$$

Si les incertitudes  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_n$  peuvent être considérées comme indépendantes, alors l'incertitude  $\sigma_y$  associée à  $y$  est donnée par :

$$\sigma_y^2 = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot x_i \right]^2 \quad (9)$$

Les incertitudes associées à la résistance  $R$ , aux paramètres utilisés pour convertir les Torr en mbar s'annulent de manière circulaire entre le calcul de la sensibilité et celui des abondances. De plus, si l'on considère que les incertitudes associées à la dilution  $D$  et au volume molaire  $v_{mol}$  sont négligeables, les équations (5) et (9) permettent alors d'exprimer l'incertitude  $\sigma_A$  sur  $A_{mesurée}$  selon:

$$\sigma_A^2 = \sigma_U^2 \cdot \left( \frac{v_{ex}}{R \times S \times K} \right)^2 + \sigma_v^2 \cdot \left( \frac{U}{R \times S \times K} \right)^2 + \sigma_S^2 \cdot \left( \frac{U \times v_{ex}}{R \times S^2 \times K} \right)^2 \quad (10)$$

Avec  $K = \frac{1}{D \times 760 \times v_{mol}}$  et  $\sigma_v, \sigma_U$  et  $\sigma_S$  les incertitudes respectivement associées au

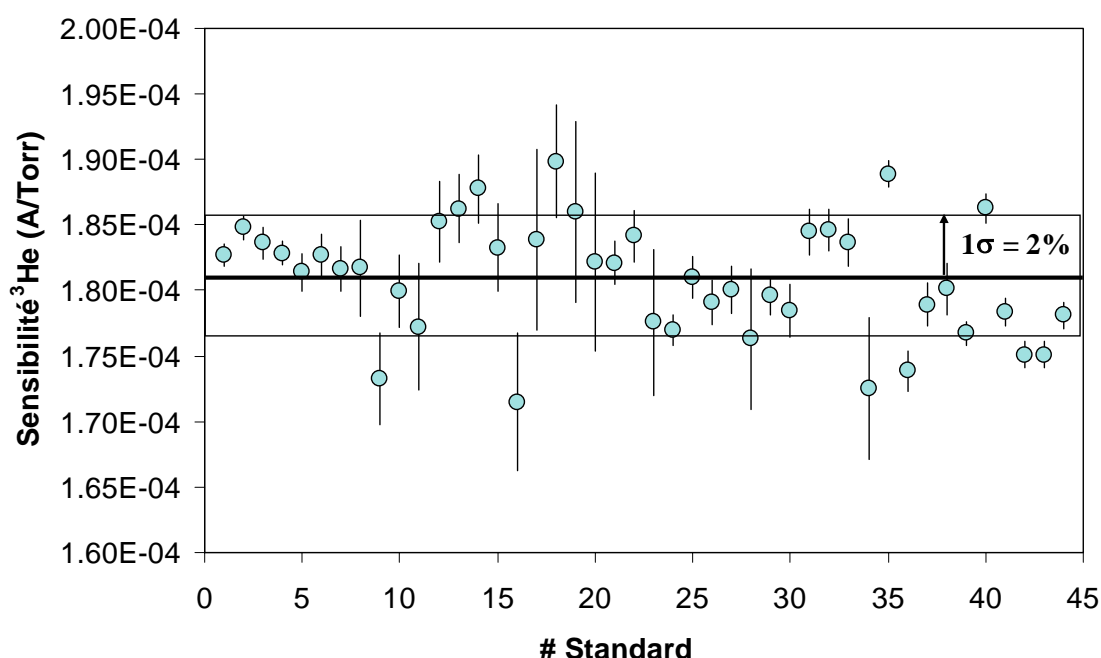
volume d'extraction ( $v_{ex}$ ), au signal ( $U$ ) et à la sensibilité ( $S$ ).

L'incertitude sur la mesure de  $v_{ex}$  (qui est de l'ordre de 1%) est supposée constante pour tous les échantillons, les fluctuations de volume du four HT étant considérées comme négligeables.

L'incertitude  $\sigma_U$  est aussi appelée reproductibilité interne, elle est propre à chaque échantillon analysé. Celle-ci dépend de l'intensité du signal et donc de la quantité de gaz présente dans l'échantillon. Pour les faibles abondances ( $<10^{-18}$  mol de  $^3\text{He}$ ),  $\sigma_U$  peut dépasser 10%, alors que pour des niveaux plus élevés ( $>10^{-17}$  mol de  $^3\text{He}$ ),  $\sigma_U$  peut descendre en

dessous de 1%. La plupart des échantillons analysés sont situés entre ces deux valeurs extrêmes,  $\sigma_U$  constituant ainsi la principale contribution à l'incertitude analytique totale.

L'incertitude  $\sigma_S$  associée à la sensibilité représente quant à elle la reproductibilité externe : elle caractérise directement la précision du spectromètre de masse, c'est à dire sa capacité à reproduire la même valeur en mesurant une même abondance.  $\sigma_S$  est estimée à partir de la variabilité observée sur la sensibilité (Fig. II.11). Afin de ne pas biaiser la distribution par un effet de la pression, seules les sensibilités déterminées à partir de dilution identiques sont considérées pour calculer l'écartype  $\sigma_S$ . Sur une durée de plus d'un mois (45 standards mesurés), l'écartype calculé est de 2.4%.



**Fig. II.11 – Evolution de la sensibilité au  $^3\text{He}$  en A/Torr sur une durée de 38 jours en juillet-août 2005.** Seules les mesures de standards ayant subi des dilutions comparables sont présentées, afin de neutraliser l'effet de la pression sur la sensibilité.

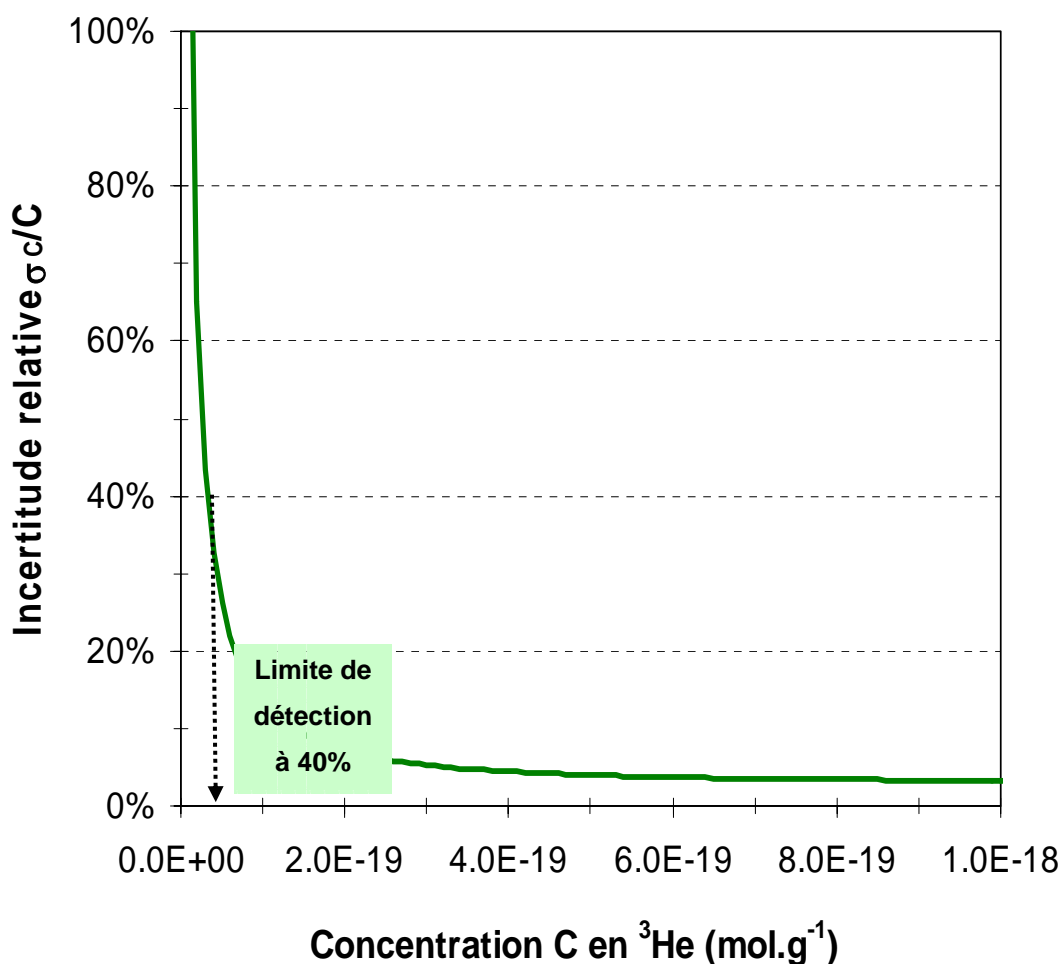
L'incertitude totale  $\sigma_C$  associée à la concentration  $C$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) est ensuite calculée selon le même principe, en propageant l'imprécision associée à valeur du blanc  $A_{\text{blanc}}$  (mol) et à la mesure de la masse de l'échantillon (g) :

$$\sigma_C^2 = \sigma_A^2 \cdot \frac{1}{m^2} + \sigma_B^2 \cdot \frac{1}{m^2} + \sigma_m^2 \cdot \left( \frac{A_{\text{blanc}} - A_{\text{mesurée}}}{m^2} \right)^2 \quad (11)$$

Etant donné la masse de la plupart des échantillons considérés ( $>100$  mg), la contribution de son incertitude associée ( $\pm 0.1$  mg) est négligeable.

### *Notion de limite de détection*

La valeur du blanc  $A_{\text{blanc}}$  et son incertitude associée ( $\sigma_B$ ) permettent de définir la notion de limite de détection analytique. En effet, l'équation (11) signifie que plus l'abondance mesurée est faible, et plus la contribution du blanc est importante, augmentant ainsi  $\sigma_C$ . La limite de détection désigne la plus petite quantité de gaz qui puisse être détectée avec une incertitude acceptable. La notion de limite de détection va donc directement dépendre de la précision que l'on souhaite obtenir sur la détermination de la concentration en  $^3\text{He}$  ou  $^4\text{He}$ . La figure II.12 simule l'effet de la contribution du blanc sur l'incertitude  $\sigma_C$  en fonction de la valeur de la concentration en  $^3\text{He}$ .



**Fig. II.12 – Simulation de l'incertitude relative sur la concentration en  $^3\text{He}$ .**

Les calculs sont réalisés pour un échantillon de 1g, avec  $\sigma_A=3\%$ , et les valeurs de blanc constatées sur le four HT conçu au CRPG :  $2.3 \pm 1.3 \cdot 10^{-20}$  mol.

Pour les faibles concentrations en  $^3\text{He}$  ( $C < 5.10^{-20} \text{ mol.g}^{-1}$ , soit 30 000 at.g $^{-1}$ ) la contribution du blanc sur l'incertitude est rédhibitoire puisque  $\sigma_C$  représente alors plus de 40% de  $C$ . Si la mesure que l'on souhaite réaliser ne peut tolérer une incertitude supérieure à 20%, alors la limite de détection montera à environ  $7.10^{-20} \text{ mol.g}^{-1}$  (soit environ 40 000 at.g $^{-1}$ ). Les faibles niveaux de blanc du four HT et du système d'analyse du CRPG permettent donc la détection de très faible quantité d'hélium et sont ainsi théoriquement adaptés pour déterminer de très courtes histoires d'exposition ( $< 1000$  ans).

Cependant la précision analytique avec laquelle la concentration totale en  $^3\text{He}$  peut être déterminée n'est pas le seul paramètre à contribuer à l'incertitude finale sur la détermination du  $^3\text{He}$  cosmogénique. En effet, il faut aussi tenir compte de la précision avec laquelle les composantes non cosmogéniques de  $^3\text{He}$  sont estimées. Ce problème spécifique est développé au prochain paragraphe.

## 2.3 Le calcul du $^3\text{He}$ cosmogénique face à la diversité des cas naturels

### 2.3.1 Influence de la contribution de $^3\text{He}$ magmatique sur la précision de la détermination de $^3\text{He}$ cosmogénique

Dans un premier temps est considéré seulement le cas des échantillons pour lesquels la contribution en  $^4\text{He}^*$  radiogénique peut être considérée comme négligeable. Ce cas de figure se rencontre dans le cas de basaltes pauvres en U et Th ( $< 1$  ppm) et pour lesquels le temps effectif d'exposition aux rayonnements cosmique est du même ordre de grandeur que l'âge de cristallisation des basaltes.

L'équation de correction du  $^3\text{He}$  magmatique étant :

$$^3\text{He}_{\text{cosmo}} = ^3\text{He}_{\text{total}} - ^4\text{He}_{\text{mag}} \times \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{\text{mag}} \quad (12)$$

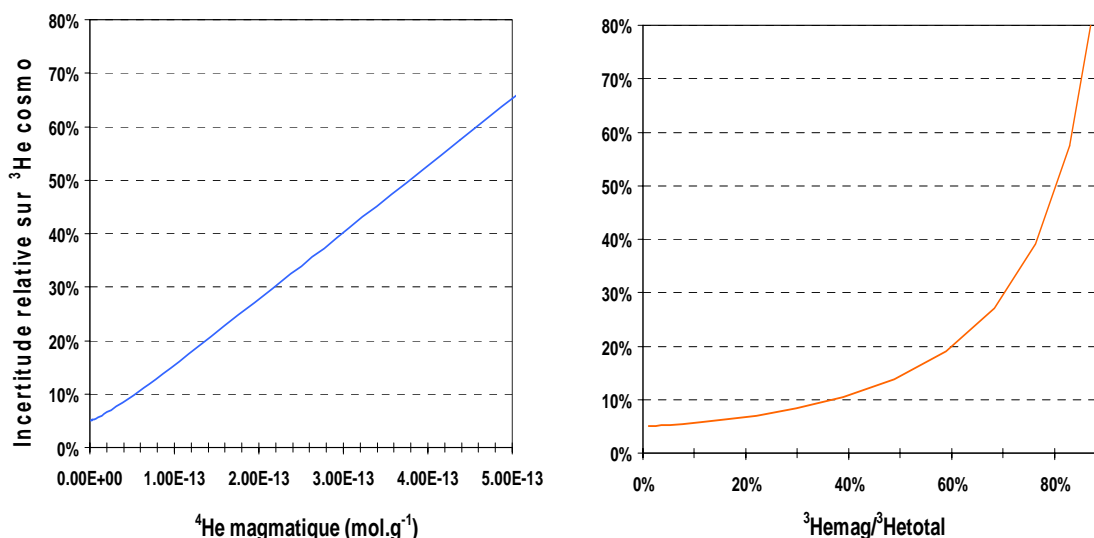
L'incertitude associée à la détermination de  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  ( $\sigma_{\text{cosmo}}$ ) peut être exprimée à partir de l'équation 12 :

$$\sigma_{\text{cosmo}}^2 = \sigma_{^3\text{He}_{\text{total}}}^2 + \sigma_{^4\text{He}_{\text{mag}}}^2 \cdot \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{\text{mag}}^2 + ^4\text{He}_{\text{mag}}^2 \cdot \sigma_{3/4}^2 \quad (13)$$



avec  $\sigma_{3\text{He}_{\text{total}}}$ ,  $\sigma_{4\text{He}_{\text{mag}}}$  et  $\sigma_{3/4}$  les incertitudes associées respectivement à  $^3\text{He}_{\text{total}}$ ,  $^4\text{He}_{\text{mag}}$  et  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{mag}}$ .

Cette équation peut être utilisée pour simuler l'influence de la quantité d'hélium magmatique sur la précision avec laquelle  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  peut-être déterminé (Fig. II.13) :



**Fig. II.13 – Simulation de la valeur de l'incertitude relative sur  $^3\text{He}$  cosmogénique en fonction de a) la teneur en  $^4\text{He}$  magmatique et b) de la proportion de  $^3\text{He}$  magmatique dans les phénocristaux analysés.** Les calculs sont réalisés pour une teneur en  $^3\text{He}$  cosmogénique de  $1.10^{-18} \text{ mol.g}^{-1}$ , une incertitude de 5% sur  $^3\text{He}_{\text{total}}$ , une incertitude de 2% sur  $^4\text{He}_{\text{mag}}$  et un rapport magmatique  $^3\text{He}/^4\text{He} = 8 \pm 0.8 \text{ Ra}$ .

Ce calcul montre que la correction de la composante magmatique peut générer une incertitude conséquente sur la détermination de  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  et que la contribution de cette correction sur l'incertitude  $\sigma_{\text{cosmo}}$  dépasse largement l'incertitude analytique attachée à  $^3\text{He}_{\text{total}}$ . Par exemple, si la proportion de  $^3\text{He}$  magmatique représente près de 50% de l' $^3\text{He}$  contenu dans les phénocristaux, alors  $\sigma_{\text{cosmo}}$  sera proche de 15%, bien que l'incertitude analytique soit seulement de 5%.

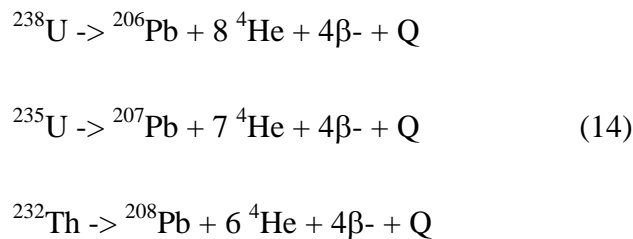
Aussi l'étape préliminaire de broyage peut-elle avoir un avantage certain en permettant une purge préalable de l'hélium magmatique. Cette considération est particulièrement vraie pour les échantillons hawaïens analysés dont certains ont une histoire d'exposition qui est inférieure à 2000 ans.

Il faut toutefois garder à l'esprit l'écueil principal d'un broyage excessif, à savoir une perte significative de la composante cosmogénique (*cf* Chap. III). Comme ce processus semble être dépendant de la granulométrie, une suppression par tamisage de la fraction la plus

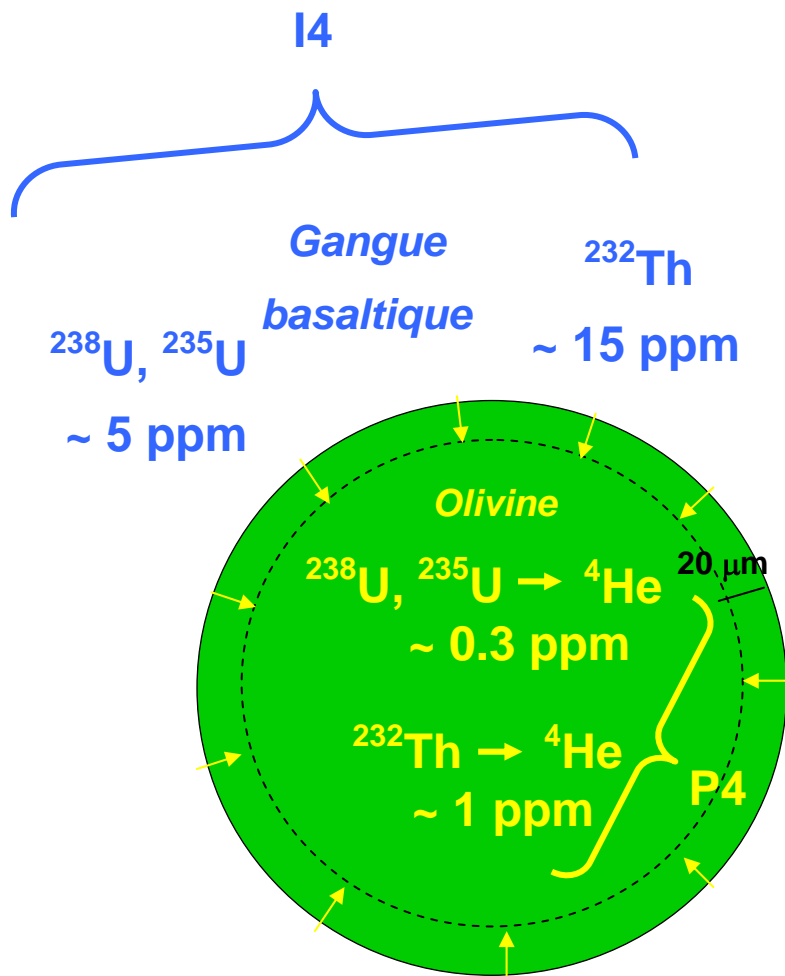
fine ( $< 150 \mu\text{m}$ ) après le broyage de l'échantillon est recommandée afin de s'affranchir de ce problème, ou tout au moins le limiter.

### 2.3.2 Méthodes de correction de la composante de $^4\text{He}^*$ radiogénique

La présence de  $^4\text{He}^*$  d'origine radiogénique est principalement la conséquence de la production in situ par les chaînes de décroissance radioactive du  $^{238}\text{U}$ , du  $^{235}\text{U}$  et du  $^{232}\text{Th}$ . On parle de production in situ à partir de la fermeture du système, c'est à dire cristallisation des phénocristaux et de la lave. On supposera ici que ces deux dates sont confondues.



Comme l'uranium et le thorium sont des éléments incompatibles, la gangue basaltique peut être enrichie de 2 à 4 ordres de grandeurs par rapport aux phénocristaux (Foley and Jenner, 2004). Ce partitionnement implique de distinguer deux sources distinctes pour  $^4\text{He}$  radiogénique (Fig. II.14) : (i) le  $^4\text{He}^*$  produit au sein même des phénocristaux, par l'uranium et le thorium de leur matrice, (ii) les particules  $\alpha$  ( $^4\text{He}^*$ ) émises depuis le basalte et implantées dans la périphérie des phénocristaux.



**Fig. II.14 – Bilan de la production de  $^4\text{He}^*$  radiogénique au sein des phénocristaux.** I4 : implantation à partir de U et Th de la gangue basaltique. P4 : production in situ à partir de U et Th des phénocristaux. Les concentrations en U et Th sont les valeurs moyennes mesurées sur les échantillons de l'Etna (Table VII.3 Chap. VII).

*Méthode exigeant les déterminations indépendantes de l'âge de cristallisation et de la concentration en U-Th*

Soit  $C_4$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) la quantité de  $^4\text{He}$  produit par désintégration radioactive dans le minéral depuis son âge de cristallisation  $t$  :

$$C_4 = 8 \cdot {}^{238}\text{U} \cdot \left(1 - e^{-\lambda_{238} \cdot t}\right) + 7 \cdot {}^{235}\text{U} \cdot \left(1 - e^{-\lambda_{235} \cdot t}\right) + 6 \cdot {}^{232}\text{Th} \cdot \left(1 - e^{-\lambda_{232} \cdot t}\right) \quad (15)$$

Si on considère que  $t \ll 1/\lambda$ , cette condition étant vérifiée pour tous les basaltes étudiés au cours de ce travail, alors il est possible de simplifier l'expression précédente en réalisant un développement limité de  $e^x$  en 0 :

$$C_4 = (8 \cdot {}^{238}\text{U} \cdot \lambda_{238} + 7 \cdot {}^{235}\text{U} \cdot \lambda_{235} + 6 \cdot {}^{232}\text{Th} \cdot \lambda_{232}) \cdot t \quad (16)$$

Or  ${}^{238}\text{U}/{}^{235}\text{U} = 137.88$ , donc :

$$C_4 = \left[ {}^{238}\text{U} \cdot \left( 8 \cdot \lambda_{238} + \frac{7}{137.88} \lambda_{235} \right) + 6 \cdot {}^{232}\text{Th} \cdot \lambda_{232} \right] \cdot t \quad (17)$$

Il est ainsi possible de définir  $P_4$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ) le taux de production de  ${}^4\text{He}$  au sein même des phénocristaux comme :

$$P_4 = {}^{238}\text{U} \cdot \left( 8 \cdot \lambda_{238} + \frac{7}{137.88} \lambda_{235} \right) + 6 \cdot {}^{232}\text{Th} \cdot \lambda_{232} \quad (18)$$

${}^{238}\text{U}$  et  ${}^{232}\text{Th}$  étant les concentrations mesurées au sein des phénocristaux.

Si l'on suppose que les phénocristaux ont une géométrie sphérique, le taux d'accumulation de  ${}^4\text{He}^*$  par implantation depuis la gangue basaltique,  $I_4$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ) peut être calculé en utilisant (Lal, 1989) :

$$I_4 = \left( \frac{3Q_4}{4} \right) \cdot \left( \frac{\rho_k}{\rho_d} \right) \cdot \left( \frac{S}{R} \right) \quad (19)$$

Avec  $Q_4$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$ ) le taux de production de  ${}^4\text{He}^*$  au sein la gangue basaltique.  $Q_4$  dépend des concentrations en U et Th du basalte.  $R$  est le rayon des phénocristaux,  $S = 20 \mu\text{m}$  est la distance d'éjection des particules  $\alpha$ ,  $\rho_k$  la densité du basalte et  $\rho_d$  celle des phénocristaux.

La contribution totale en  ${}^4\text{He}^*$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) est alors déterminée par:

$${}^4\text{He}^* = (I_4 + P_4) \cdot t \quad (20)$$

Ce calcul est valable en supposant que  $t$ , l'âge de cristallisation des phénocristaux, soit peu différent de l'âge de mis en place des basaltes (mesuré par K-Ar ou  ${}^{14}\text{C}$ ), c'est-à-dire que le temps de résidence dans la chambre magmatique soit négligeable. Lorsque la contribution

de la composante radiogénique  $^4\text{He}^*$  n'est pas négligeable, l'équation (3) utilisée pour déterminer  $^3\text{He}_c$  est modifiée en :

$$^3\text{He}_c = ^3\text{He}_f - \left( ^4\text{He}_f - ^4\text{He}^* \right) \times \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{br} \quad (21)$$

Soit :

$$^3\text{He}_c = ^3\text{He}_f - \left( ^4\text{He}_f - (P_4 + I_4) \cdot t \right) \times \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{br} \quad (22)$$

Dans le cas de l'étude menée sur l'Etna (Chap. VII), les concentrations en U et Th des phénocristaux et des basaltes hôtes ont été mesurées. La connaissance indépendante de l'âge de cristallisation des basaltes par datation K-Ar a permis de calculer  $^4\text{He}^*$ . Pour certains échantillons particulièrement riches en U et Th (respectivement 5 et 15 ppm dans le basalte et 0.3 et 1 ppm dans les phénocristaux) sa contribution a parfois dépassé 90% du  $^4\text{He}$  total extrait par fusion. Dans ce cas des basaltes alcalins de l'Etna, la composante implantée représentait en moyenne ~27% et ~33% de la production totale de  $^4\text{He}^*$  pour les clinopyroxènes et les olivines, respectivement. En outre, ne pas tenir compte de la production radiogénique de  $^4\text{He}^*$  aurait généré une surestimation de la correction de  $^3\text{He}$  magmatique et donc une sous estimation du  $^3\text{He}$  cosmogénique allant jusqu'à 40%.

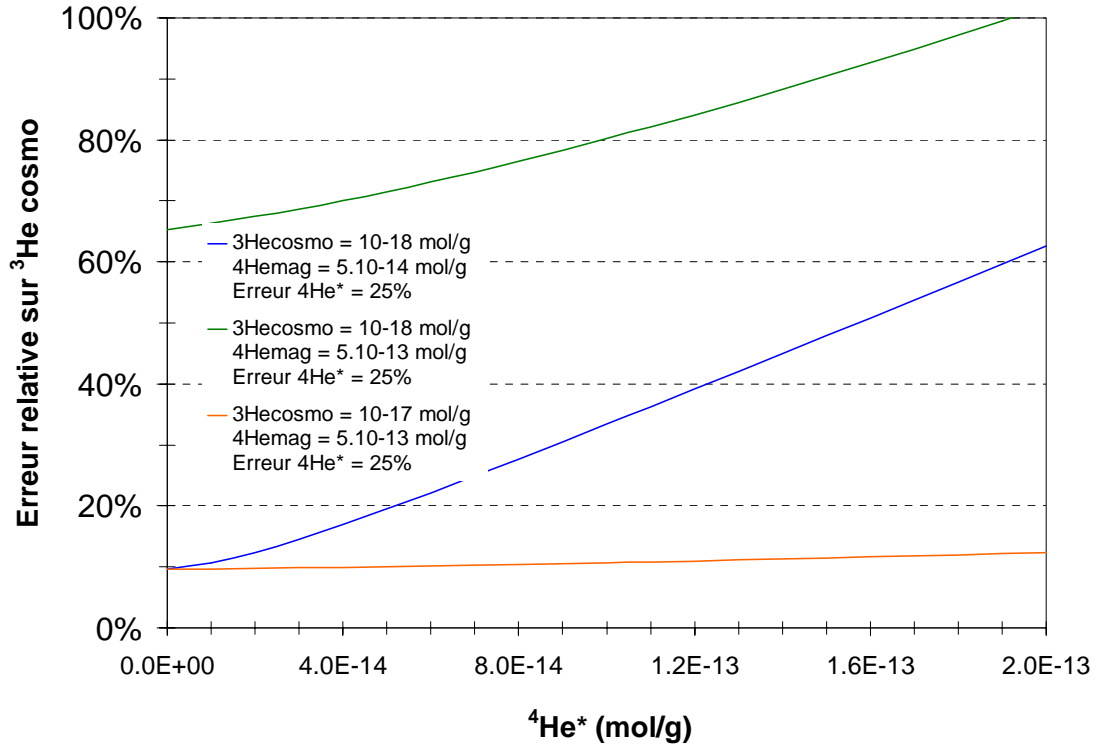
Il faut cependant garder à l'esprit que cette méthode de correction a des limites, au sens où il n'est pas toujours possible de déterminer l'âge de cristallisation  $t$  avec précision. Une mauvaise estimation de la taille des phénocristaux peut aussi engendrer une erreur systématique sur la valeur de la composante implantée,  $I_4$ .

L'incertitude associée à  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  peut être exprimée à partir de l'équation (21),  $\sigma_{4\text{He}f}$  et  $\sigma_{4\text{He}^*}$  étant les incertitudes associées respectivement à  $^4\text{He}_f$  et  $^4\text{He}^*$  :

$$\sigma_{\text{cosmo}}^2 = \sigma_{^3\text{He}_{\text{total}}}^2 + \sigma_{^4\text{He}f}^2 \cdot \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{mag}^2 + \sigma_{^4\text{He}^*}^2 \cdot \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{mag}^2 + \left( ^4\text{He}_f - ^4\text{He}^* \right)^2 \cdot \sigma_{3/4}^2 \quad (23)$$

Cette égalité a été utilisée pour simuler l'effet de la concentration en  $^4\text{He}^*$  sur l'incertitude relative associée au calcul de  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  (Fig. II.15). Les résultats indiquent qu'une estimation imprécise du  $^4\text{He}^*$  est d'autant plus influente sur  $\sigma_{\text{cosmo}}$  que les phénocristaux analysés sont pauvres en  $^3\text{He}$  cosmogénique. De plus la contribution de l'incertitude associée à  $^4\text{He}^*$  dépend aussi de la teneur en hélium magmatique restant avant la fusion des

phénocristaux. Ce caractère illustre à nouveau l'effet bénéfique que peut avoir une purge préalable du gaz magmatique par un broyage préliminaire.



**Fig. II.15 – Simulation de l'influence de la teneur en  $^4\text{He}^*$  radiogénique sur l'incertitude relative associée à la détermination du  $^3\text{He}$  cosmogénique ( $\sigma_{\text{cosmo}}/^3\text{He}_{\text{cosmo}}$ ). Ce calcul est réalisé en prenant comme paramètres  $\sigma_{4\text{He}^f} = 5\%$ , avec  $^4\text{He}^f = ^4\text{He}_{\text{mag}} + ^4\text{He}^*$ ,  $\sigma_{4\text{He}^*} = 25\%$  et  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{mag}} = 8 \pm 0.8 \text{ Ra}$ .**

### *Cas particulier des surfaces non érodées*

Dans le cas particulier d'une surface non érodée l'âge de cristallisation de la coulée est identique au temps d'exposition aux rayonnements cosmiques, alors il existe une relation linéaire de la forme  $y = a.x$  entre  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  et  $^4\text{He}^*$ .

On peut donc poser :

$$^4\text{He}^* = k \cdot ^3\text{He}_{\text{cosmo}} \quad (24)$$

$k$  étant une constante qui est seulement fonction de la taille des minéraux ainsi que de leur teneur en U-Th et de celle de leur gangue basaltique.

En remplaçant  $^4\text{He}^*$  par  $k \cdot ^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  dans l'équation (21) on obtient :

$${}^3He_c = {}^3He_f - ({}^4He_f - k \cdot {}^3He_{cosmo}) \times \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{br} \quad (25)$$

En regroupant les termes en  ${}^3He_{cosmo}$ , il vient :

$${}^3He_c \times \left( 1 + k \cdot \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{br} \right) = {}^3He_f - {}^4He_f \times \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{br} \quad (26)$$

Puis :

$${}^3He_c = \frac{{}^3He_f - {}^4He_f \times \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{br}}{1 + k \cdot \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{br}} \quad (27)$$

Le rapport isotopique magmatique étant mesuré lors du broyage préliminaire, il reste donc à déterminer k.

Or k correspond au rapport de production entre  ${}^3He_{cosmo}$  et  ${}^4He^*$ , soit :

$$k = \frac{P_4 + I_4}{P_3} \quad (28)$$

,  $P_3$  étant le taux de production du  ${}^3He$  cosmogénique et  $(P_4 + I_4)$  celui de  ${}^4He^*$  définis par les équations (18) et (19). La détermination de k exige donc de connaître à la fois la taille des phénocristaux et les concentrations en U-Th des minéraux et de leur gangue basaltique. En revanche, il n'est pas nécessaire de procéder à une estimation indépendante de l'âge de cristallisation. Là est le principal avantage de ce cas particulier. En pratique elle est cependant limitée à un panel d'applications très restreint, ceci en raison de la nécessité de trouver un objet vérifiant les conditions de non érosion et du synchronisme des accumulations de  ${}^3He$  et  ${}^4He^*$ . Les coulées volcaniques avec surfaces cordées sont par conséquent les meilleurs candidats pour son application.

Si cette méthode de correction a l'avantage d'être rigoureuse, elle peut aussi s'avérer fastidieuse dans le cas où des limitations matérielles ne permettent pas de réaliser toutes les mesures indépendantes nécessaires (*e.g.* mesure des concentrations en U-Th). Aussi n'est-il pas inutile de présenter une autre méthode indépendante pour estimer la composante radiogénique  ${}^4He^*$ .

### *Estimation de $^4\text{He}^*$ par calcul inverse en utilisant des échantillons non exposés*

Pour mettre en œuvre cette méthode il faut disposer d'un échantillon (i) qui soit écranté, c'est-à-dire qui n'a en aucun cas été exposé au rayonnement cosmique, et, (ii) qui appartienne à la même coulée ou à la même unité géologique (même âge de cristallisation et même caractéristiques pétrologiques) que l'échantillon de surface.

C'est d'ailleurs l'analyse par extraction au four HT des échantillons écrantés (SI 28) de la coulée étnaïenne de la Nave (Chap. VII) qui a conduit à considérer ce problème spécifique de la correction du  $^4\text{He}^*$  radiogénique. Les échantillons non exposés de la Nave étaient en effet caractérisés par des rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de fusion ( $2.3 \pm 0.1$  Ra pour les olivines et  $1.7 \pm 0.2$  Ra pour les clinopyroxènes) significativement inférieurs aux rapport déterminés par broyage (respectivement  $6.9 \pm 0.3$  et  $4.2 \pm 0.8$  Ra). Une telle hétérogénéité entre le gaz des vésicules (extrait par broyage) et celui de la matrice (extrait par fusion) laissait supposer un enrichissement du réseau cristallin par une addition post éruption de  $^4\text{He}^*$  d'origine radiogénique.

Dans le cas de phénocristaux totalement dépourvus de  $^3\text{He}$  cosmogénique (et de  $^3\text{He}$  nucléogénique) il est possible de calculer  $^4\text{He}^*$  en effectuant le raisonnement inverse à celui conduisant à l'équation 12. Le bilan de  $^4\text{He}$  dans une aliquote de phénocristaux peut en effet s'écrire :

$$^4\text{He}_{\text{total}} = ^4\text{He}_{\text{mag}} + ^4\text{He}^* \quad (29)$$

En admettant que le rapport  $(^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{mag}}$  soit connu, par exemple par analyse du gaz libéré lors d'un broyage préalable, alors  $^4\text{He}_{\text{mag}}$  peut s'exprimer par :

$$^4\text{He}_{\text{mag}} = \left( \frac{^4\text{He}}{^3\text{He}} \right)_{\text{mag}} \times ^3\text{He}_{\text{mag}} \quad (30)$$

Comme de plus il s'agit d'un échantillon totalement dépourvu de  $^3\text{He}$  cosmogénique, alors la totalité du  $^3\text{He}$  extrait par fusion peut être considéré comme d'origine magmatique ( $^3\text{He}_f = ^3\text{He}_{\text{mag}}$ ), conduisant ainsi à :

$$^4\text{He}^* = ^4\text{He}_f - \left( \frac{^4\text{He}}{^3\text{He}} \right)_{\text{mag}} \times ^3\text{He}_f \quad (31)$$



Un tel calcul a pu être réalisé à partir de l'analyse des échantillons échantillonnés (SI28) de la coulée de la Nave (Mt Etna) (*cf* Chap. VII) et il a conduit à des teneurs en  $^4\text{He}^*$  compatibles, dans les incertitudes, avec celles déterminées par la première méthode.

La bonne concordance entre les concentrations en  $^4\text{He}^*$  déterminées selon les deux raisonnements indépendants laisse augurer de la solidité des deux méthodes, et du fait qu'aucune ne semble être affectée par un biais systématique. De plus, leur adéquation plaide aussi en faveur d'une homogénéité de la quantité de  $^4\text{He}^*$  pour des phénocristaux de même taille appartenant à la même coulée.

Mais parfois, les conditions d'affleurement ou le contexte géomorphologique (*e.g.* analyse de sables de rivières) sont telles qu'il n'est pas possible d'obtenir des échantillons non exposés au sein de la même unité géologique. Aussi la mesure de plusieurs répliques peut-elle être une solution adaptée pour vérifier la validité de la correction du  $^4\text{He}^*$ . Dans le cas d'une estimation correcte de la composante radiogénique, la dispersion du  $^3\text{He}$  cosmogénique calculé se doit en effet d'être minimale.

### 2.3.3 Méthodes basées sur les isochrones cosmogéniques

Ce paragraphe décrit les fondements théoriques d'une méthode alternative de correction qui est basée sur le principe des isochrones. Le type de raisonnement sur lequel s'appuie les méthodes par isochrone, largement utilisées en géochimie, ont permis de repousser les limites de plusieurs systèmes isotopiques et de leurs applications (ex:  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ , Rb-Sr,...). En pratique, l'analogie proposée pour le système hélium a pour but de déconvoluer le  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  des autres composantes via l'analyse de plusieurs aliquotes par fusion au four HT. L'avantage majeur de cette méthode est de rendre inutile l'étape préliminaire de broyage et d'analyse de la composante magmatique.

La considération des différentes combinaisons qui peuvent être rencontrées dans les systèmes naturels amène à définir 3 cas distincts :

#### **\* Cas n°1 : La totalité du $^4\text{He}$ est magmatique $\Leftrightarrow$ le $^4\text{He}^*$ radiogénique est négligeable**

##### Conditions :

- $^4\text{He}^*$  négligeable, soit U et Th faibles ( $< 1$  ppm dans la lave) et un âge de cristallisation comparable à celui du temps effectif d'exposition.
- Disposer de plusieurs aliquots du même échantillon ou de plusieurs échantillons ayant la même histoire d'exposition et :
  - la même composante magmatique ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ).

- une teneur en  $^4\text{He}_{\text{mag}}$  variable
- $^3\text{He}$  nucléogénique négligeable

Le bilan de  $^3\text{He}_{\text{total}} = ^3\text{He}_{\text{fusion}}$  s'écrit :

$$^3\text{He}_{\text{total}} = ^3\text{He}_{\text{cosmo}} + ^3\text{He}_{\text{mag}} \quad (32)$$

En divisant membre à membre par  $^4\text{He}_{\text{total}} = ^4\text{He}_{\text{mag}} = ^4\text{He}_{\text{fusion}}$ , il vient :

$$\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{fusion}} = ^3\text{He}_{\text{cosmo}} \times \left(\frac{1}{^4\text{He}}\right)_{\text{fusion}} + \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{mag}} \quad (33)$$

Tracer graphiquement le rapport  $\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{fusion}}$  en fonction de  $\left(\frac{1}{^4\text{He}}\right)_{\text{fusion}}$  mesurés sur plusieurs aliquots permet de définir une droite dont l'ordonnée à l'origine est le rapport magmatique  $\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{\text{mag}}$  et dont la pente donnera directement la concentration en  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  ; d'où ce nom d'isochrone cosmogénique. La méthode fonctionne d'autant mieux que les différentes aliquotes analysées ont des teneurs en hélium magmatique qui sont contrastées. Il convient de tenir compte des incertitudes analytiques individuelles pour calculer la meilleure droite de régression des données.

L'avantage de cette méthode est de rendre inutile l'étape préliminaire de broyage puisque la connaissance indépendante de la composition isotopique de l'hélium magmatique n'est plus nécessaire. En pratique elle peut par exemple s'avérer être une solution très adaptée au cas spécifique d'une coulée riche en phénocristaux (pour laquelle il est facile de trier plusieurs aliquotes) et un four HT équipé d'un système de distribution automatisé. Le nombre minimum d'aliquotes devant être analysées pour produire un résultat statistiquement significatif est déterminé en calculant le facteur de dispersion MSWD.

Ce 1<sup>er</sup> cas de figure (hélium magmatique dominant,  $^4\text{He}^*$  négligeable) est largement rencontré pour la plupart des basaltes récents ( $< 1$  Ma) générés par les points chauds (OIB) et qui ont la particularité d'être pauvres en U et Th (*e.g.*  $\text{U} < 0.5$  ppm et  $\text{Th} < 1$  ppm à Big Island, Hawaii, (Wolfe et al., 1997)).

**\* Cas n°2 : Cas particulier de surfaces non érodées avec composante en  $^4\text{He}^*$  radiogénique non négligeable**

Conditions :

- Age de cristallisation identique au temps effectif d'exposition et une érosion négligeable de la surface, de sorte que  $^4\text{He}^* = k \cdot ^3\text{He}_{\text{cosmo}}$ .
- Disposer de plusieurs aliquots du même échantillon ou de plusieurs échantillons avec la même histoire d'exposition et vérifiant de plus :
  - Rapport magmatique ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) identique pour toutes les aliquotes
  - Abondance en  $^4\text{He}_{\text{mag}}$  variable d'une aliquote à l'autre
  - Concentration en  $^4\text{He}^*$  identique d'une aliquote à l'autre (concentration en U-Th et taille des phénocristaux homogènes)
  - $^3\text{He}$  nucléogénique négligeable

En partant du bilan de  $^3\text{He}_{\text{total}} = ^3\text{He}_{\text{fusion}}$  :

$$^3\text{He}_{\text{total}} = ^3\text{He}_{\text{cosmo}} + ^3\text{He}_{\text{mag}} \quad (34)$$

Or,  $^3\text{He}_{\text{mag}} = ^4\text{He}_{\text{mag}} \times \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{\text{mag}}$  et  $^4\text{He}_{\text{total}} = ^4\text{He}_{\text{fusion}} = ^4\text{He}_{\text{mag}} + ^4\text{He}^*$ , d'où :

$$^3\text{He}_{\text{fusion}} = ^3\text{He}_{\text{cosmo}} + \left( ^4\text{He}_{\text{fusion}} - ^4\text{He}^* \right) \times \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{\text{mag}} \quad (35)$$

Grâce à la condition âge de cristallisation = âge d'exposition sans érosion, alors :  $^4\text{He}^* = k \cdot ^3\text{He}_{\text{cosmo}}$ .

En substituant  $^4\text{He}^*$  par  $k \cdot ^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  dans (35) on obtient :

$$^3\text{He}_{\text{fusion}} = ^3\text{He}_{\text{cosmo}} + \left( ^4\text{He}_{\text{fusion}} - k \cdot ^3\text{He}_{\text{cosmo}} \right) \times \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{\text{mag}} \quad (36)$$

Soit :

$${}^3He_{fusion} = {}^3He_{cosmo} \times \left( 1 - k \cdot \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{mag} \right) + {}^4He_{fusion} \cdot \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{mag} \quad (37)$$

Pour simplifier l'expression, on définit  $A = 1 - k \cdot \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{mag}$  et ainsi :

$${}^3He_{fusion} = A \cdot {}^3He_{cosmo} + {}^4He_{fusion} \times \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{mag} \quad (38)$$

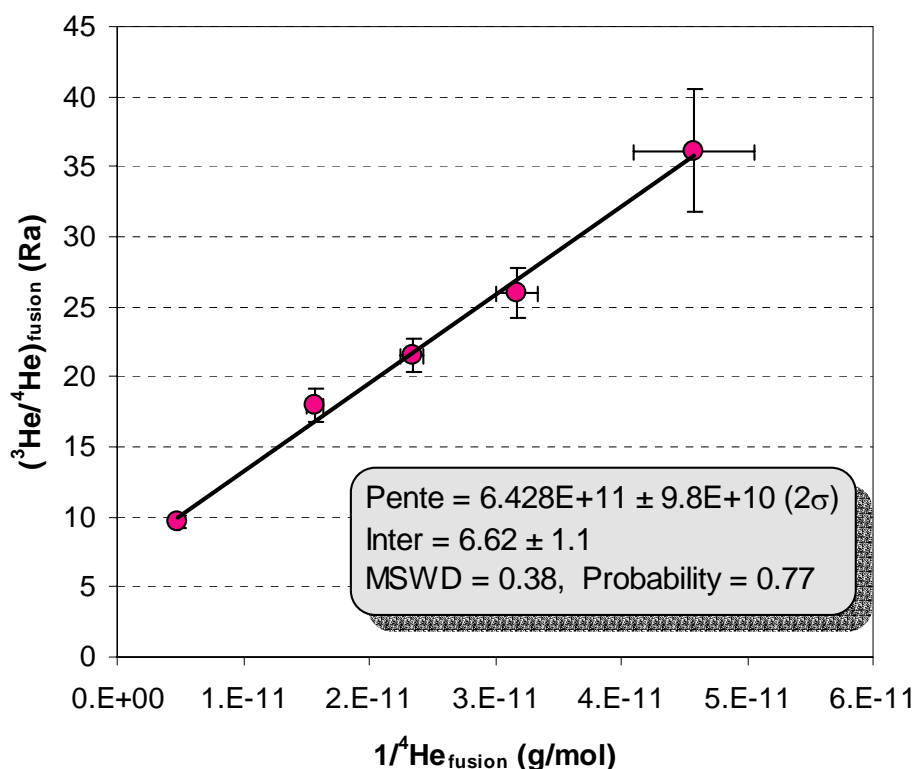
Et en divisant membre à membre par  ${}^4He_{fusion}$  :

$$\left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{fusion} = A \cdot {}^3He_{cosmo} \cdot \frac{1}{{}^4He_{fusion}} + \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{mag} \quad (39)$$

Placer plusieurs aliquots dans l'espace  $\left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{fusion} = f \left( \frac{1}{{}^4He_{fusion}} \right)$  va ainsi définir une droite de pente  $A \cdot {}^3He_{cosmo}$  et d'ordonnée à l'origine  $\left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{mag}$ .

Une fois que la pente de la droite de régression est obtenue, il faut encore estimer le paramètre  $A = 1 + k \cdot \left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{mag}$  avant de parvenir à  ${}^3He_{cosmo}$ . Le rapport isotopique magmatique pouvant être obtenu par l'ordonnée à l'origine, il reste à déterminer k, le rapport de production de  ${}^3He_{cosmo}$  et  ${}^4He^*$  selon la méthode décrite plus haut.

L'échantillonnage en 2 points (SI3 et SI40) de la surface cordée (*i.e.* probablement non érodée) de la coulée basaltique dite de Solichiatta, située sur le flanc nord de l'Etna (*cf* Chap. VII), a permis de réaliser une telle isochrone.



**Fig. II.16 – Isochrone cosmogénique expérimentale régressée à partir de 5 aliquots provenant de 2 échantillons de surface (SI 3 et SI 40) de la coulée de Solichiatta (cf Chap. VII)**

Les 5 aliquots utilisés ici sont 3 clinopyroxènes et 2 olivines. Or, en toute rigueur, il faudrait n'utiliser qu'une seule espèce minérale pour réaliser ce genre d'exercice, le contraste de concentration en U et Th entre les 2 types de phénocristaux pouvant rendre caduque l'hypothèse d'une concentration homogène en  ${}^4\text{He}^*$  radiogénique. Le très faible éparpillement des points vis-à-vis de la droite de régression laisse cependant supposer que ce problème n'est pas ici rédhibitoire à l'établissement d'une isochrone fiable.

En utilisant les concentrations en U et Th mesurées par ICPMS (cf Table VII.3, Chap. VII) et un rayon moyen de phénocristaux égal à 0.4 mm, et un taux de production local de  ${}^3\text{He}$  cosmogénique de 157, le coefficient k vaut 16836. Le rapport magmatique de  $6.62 \pm 1.1$  Ra est quant à lui directement donné par l'ordonnée à l'origine de la droite. La valeur de ce rapport primordial ainsi déduit par isochrone est de plus compatible avec les rapports  $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})$  analysés lors du broyage préliminaire des mêmes échantillons (cf Table VI.4, Chap VI).

Enfin, en utilisant les valeurs de  $k$  et ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) ainsi obtenues, on peut calculer  $A = 0.846 \pm 0.026$ . La correction de la pente induite par la présence de  $^4\text{He}^*$  radiogénique est donc de l'ordre de 15%.

La valeur mesurée de la pente de la droite de régression,  $6.43 \pm 0.49 \cdot 10^{11}$ , peut finalement être corrigée pour calculer une concentration en  $^3\text{He}$  cosmogénique de  $1.75 \pm 0.14 \cdot 10^{-18} \text{ mol.g}^{-1}$ . Ce résultat n'est pas très sensible à la simplification consistant à utiliser olivines et clinopyroxènes dans le même graphe. En effet, que l'on utilise les valeurs de U-Th mesurées dans l'un ou l'autre des phénocristaux pour calculer le facteur  $k$ , les valeurs calculées de  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  restent compatibles à  $1\sigma$ .

Par ailleurs, la valeur de  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  déduite par cette isochrone est tout à fait comparable avec les concentrations individuelles calculées pour chacune des 5 aliquotes en utilisant une estimation indépendante de l'âge de la coulée pour calculer  $^4\text{He}^*$  (cf Table VII.4 Chap. VII).

Enfin, il convient de préciser que les données d'hélium mesurées sur les échantillons de la Solichiatta ont été obtenues par fusion de phénocristaux broyés (3 minutes, soit 300 coups) desquels la fraction la plus fine n'a pas été retirée. A l'époque où ces analyses ont été réalisées, le problème de perte du  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  (cf Chap. III) n'avait en effet pas encore été pris en compte. Cependant, le fait que les données s'alignent sur une droite en dépit de ce problème semble indiquer que la perte en  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  a affecté de manière homogène tous les échantillons. Cette conclusion est étayée par le fait que tous les échantillons ont rigoureusement subi le même temps de broyage.

### \* Cas n°3 Age de cristallisation >> temps effectif d'exposition

#### Conditions :

- Disposer de plusieurs échantillons ayant la même histoire d'exposition (*i.e.* des concentrations en  $^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  identiques) et vérifiant de plus :

- $^3\text{He}_{\text{mag}} \ll ^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  soit  $^4\text{He}_{\text{mag}} \times \left( \frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{\text{mag}} < \frac{^3\text{He}_{\text{cosmo}}}{100}$
- $^4\text{He}^* \gg ^4\text{He}_{\text{mag}}$
- $^4\text{He}^*$  variable d'un échantillon à l'autre (concentration en U et Th non homogènes ou phénocristaux issus de roche ayant des âges de cristallisation variables)

On écrit le bilan de  $^3\text{He}_{\text{total}} = ^3\text{He}_{\text{fusion}}$  :

$${}^3He_{total} = {}^3He_{cosmo} + {}^3He_{mag} \quad (40)$$

En divisant membre à membre par  ${}^4He_{fusion} = {}^4He_{mag} + {}^4He^*$  :

$$\left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{fusion} = {}^3He_{cosmo} \cdot \frac{1}{{}^4He_{fusion}} + \frac{{}^3He_{mag}}{{}^4He_{fusion}} \quad (41)$$

Or la condition  ${}^4He^* \gg {}^4He_{mag}$  implique que  ${}^4He_{fusion} = {}^4He^*$ , d'où :

$$\left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{fusion} = {}^3He_{cosmo} \cdot \frac{1}{{}^4He^*} + \frac{{}^3He_{mag}}{{}^4He^*} \quad (42)$$

Ainsi, un graphe sur lequel sont reportés  $\left( \frac{{}^3He}{{}^4He} \right)_{fusion} = f\left( \frac{1}{{}^4He_{fusion}} \right)$  pour plusieurs aliquotes de même  ${}^3He_{cosmo}$  et des  ${}^4He^*$  variables va définir une droite ayant pour pente  ${}^3He_{cosmo}$ . Plusieurs simulations ont été réalisées en faisant varier aléatoirement  ${}^4He_{mag}$  et  ${}^4He^*$ . L'enseignement que l'on peut en tirer est, que la vérification des conditions  ${}^3He_{cosmo} \gg {}^3He_{mag}$  et  ${}^4He^* \gg {}^4He_{mag}$  sont fondamentale pour que cette méthode par isochrone fonctionne. Dans le cas contraire, les simulations montrent que les données se disperseront en un nuage non interprétable.

Pour favoriser la vérification de la condition  ${}^3He_{mag}$  négligeable devant  ${}^3He_{cosmo}$ , un broyage préliminaire peut se révéler utile en purgeant les principales inclusions fluides de leur gaz magmatique. Il doit toutefois être suivi par une suppression de la fraction réduite en poudre ( $<150 \mu m$ ) avant fusion. Une suppression des phénocristaux les plus gros ( $>500 \mu m$ ), généralement riches en inclusions, peut également constituer un choix opportun.

Les objets naturels présentant les conditions nécessaires à la réalisation de ce 3<sup>ème</sup> type d'isochrone vont typiquement être les phénocristaux accumulés dans les sables de rivières drainant des grands bassins versants, tels les grandes provinces basaltiques (*e.g.* Trapps d'Ethiopie ou du Deccan). En effet, sous réserve d'une érosion continue des surfaces, les processus d'homogénéisation à l'échelle de ces bassins versants sont tels que la condition

d'un  ${}^3\text{He}_{\text{cosmo}}$  constant d'un échantillon à l'autre est supposée remplie. De plus l'âge de mise en place des Trapps, plusieurs dizaines de Ma, garantit que l'abondance de  ${}^4\text{He}^*$  sera conséquente, malgré la faible teneur en U-Th de ces roches. Enfin, on peut supposer que la variabilité de U-Th et de la taille des phénocristaux (paramètre modulant la composante implantée  $I_4$ ) est suffisante pour engendrer un étalement suffisant du rapport  $1/{}^4\text{He}^*$  et donc de  $1/{}^4\text{He}_{\text{fusion}}$ .

Une dernière remarque doit être faite au sujet des minéraux dans lesquels la composante  ${}^3\text{He}_{\text{nucléogénique}}$  n'est pas négligeable vis-à-vis du  ${}^3\text{He}$  cosmogénique et/ou du  ${}^3\text{He}$  magmatique. La production in situ de  ${}^3\text{He}_n$  dans les minéraux considérés, dépend de leur teneur en Li ainsi que du flux de neutrons à l'échelle de la roche encaissante, et donc de la composition en éléments majeur et des teneurs en U et Th de cet encaissant ([Andrews and Kay, 1982](#)). Pour des basaltes et des olivines/clinopyroxènes de composition moyenne, le taux de production de  ${}^3\text{He}_n$  est de l'ordre de  $1 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ , ce qui représente moins de 1% de la production cosmogénique. Le  ${}^3\text{He}$  d'origine nucléogénique est donc conséquent dans le cas de roches dont l'âge de cristallisation est significativement supérieur au temps effectif d'exposition. Tenir compte de cette inconnue supplémentaire complique encore la résolution du système en le portant à 4 inconnues ( ${}^3\text{He}_{\text{cosmo}}$ ,  ${}^3\text{He}_{\text{mag}}$  (ou  ${}^4\text{He}_{\text{mag}}$ ),  ${}^3\text{He}_n$ ,  ${}^4\text{He}^*$ ), pour 2 isotopes seulement. Dans ce cas des analyses géochimiques indépendantes (mesure de U-Th, des éléments majeurs de la roche et Li des phénocristaux) sont indispensables pour déterminer  ${}^3\text{He}_n$ .

Dans ces cas précis où le système hélium est sous déterminé, la possibilité de disposer d'échantillons totalement écrantés, donc sans  ${}^3\text{He}_{\text{cosmo}}$ , peut également s'avérer très utile à la détermination des composantes en  ${}^3\text{He}$  non cosmogénique, comme ce fut par exemple le cas dans une étude consacrée aux grenats Himalayens ([Gayer et al., 2004](#)).

Enfin, s'il faut retenir un enseignement majeur de ces expériences de déconvolution du  ${}^3\text{He}$  cosmogénique, est qu'il n'existe pas de méthode miracle unique. En effet, la diversité des configurations rencontrées dans les systèmes naturels est telle que, dans chaque cas, il est préférable de procéder à une évaluation préalable rigoureuse des caractéristiques clefs que sont l'âge de cristallisation des roches, leurs caractéristiques géochimiques, leur teneur en hélium magmatique, ainsi que la concentration attendue en  ${}^3\text{He}$  cosmogénique. De cette évaluation préliminaire et des moyens analytiques à disposition dépendra le choix de la méthode la plus opportune et juste.



### 3 Analyse du $^{10}\text{Be}$ cosmogénique dans les olivines et les pyroxènes

La mesure du  $^{10}\text{Be}$  dans les minéraux maphiques n'en est encore qu'à ses prémices (Ivy-Ochs et al., 1998). Pour la développer, de nombreux tests analytiques ont donc dû être effectués. Les traitements chimiques et les développements protocolaires ont été menés pour l'essentiel dans le laboratoire de préparation du  $^{10}\text{Be}$  du CEREGE, à Aix en Provence, alors que la mesure proprement dite du  $^{10}\text{Be}$  a été réalisée en utilisant les techniques de la spectrométrie de masse par accélérateur (AMS) du Tandetron de Gif-sur-Yvette.

Afin de limiter les répétitions (par ailleurs fréquentes au sein de ce manuscrit), le lecteur est invité à se reporter directement au chapitre IV qui est entièrement consacré à la mise au point et à l'évaluation de ce nouveau protocole pour l'analyse du  $^{10}\text{Be}$  *in situ* dans les olivines et les pyroxènes.

## **Chapitre III**

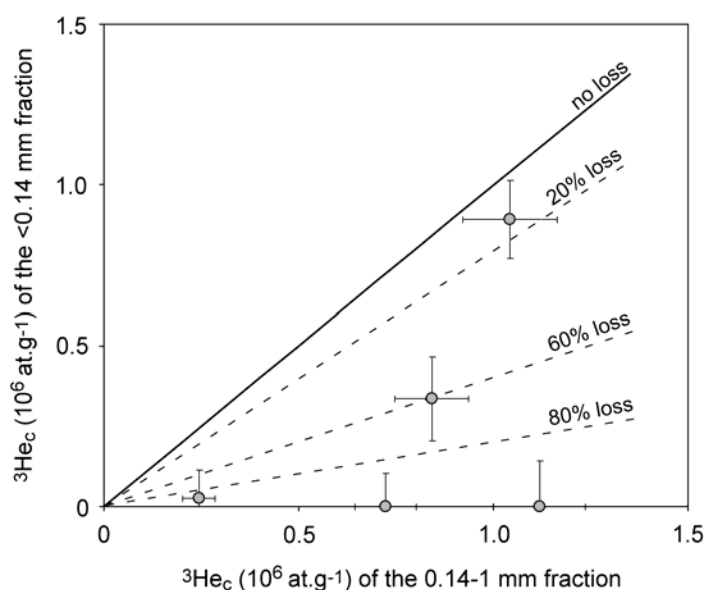
**Mise en évidence de la perte d'hélium cosmogénique par  
broyage des phénocristaux  
Recalibration des taux de production de  $^3\text{He}_c$**

**Ce chapitre est présenté en langue anglaise sous une forme autonome car il a fait l'objet  
d'une publication (sous presse) dans  
Earth and Planetary Science Letters.**

Ce chapitre est consacré à l'analyse du  $^3\text{He}$  cosmogénique et à la calibration des taux de production dans les olivines, qui, pourtant, sont les plus étudiés et à priori les mieux contraints depuis 20 ans *e.g.* (Kurz, 1986a), (Cerling and Craig, 1994), (Licciardi et al., 1999). Il illustre ainsi combien l'amélioration des protocoles analytique est indispensable pour faire progresser la connaissance des taux de production mais aussi la justesse des méthodes basées sur les cosmonucléides.

En effet, le cœur du propos est centré sur la mise en évidence et les complications induites par la perte de  $^3\text{He}$  cosmogénique lors du broyage préliminaire des phénocristaux analysés. Les implications de ce problème analytique sur la calibration des taux de production sont par ailleurs discutées à la lumière de nouvelles données obtenues sur des coulées basaltiques provenant de l'Etna et de deux volcans hawaïiens.

Une récente étude menée au CRPG en 2005 (Yokochi et al., 2005) avait mis en évidence un possible largage du  $^3\text{He}_c$  matriciel lors de l'étape préliminaire de broyage. Ce procédé est pourtant censé libérer sélectivement le gaz magmatique contenu dans les vésicules des phénocristaux (*cf* Chap. II). La série de tests de fusion conduits ici sur des fractions fines ( $< 0.14$  mm) et grossières (0.14 – 1 mm) provenant des mêmes phénocristaux exposés révèle que la fraction réduite en poudre est affectée par un appauvrissement systématique en  $^3\text{He}_c$ . Comme le montre la figure III.4, cette différence de concentration est comprise entre 14 et 100%, et reste toujours statistiquement significative (au-delà du niveau  $1\sigma$ ) et ce malgré la variabilité constatée d'un échantillon à l'autre.



**Fig. III.4. Plot of the cosmogenic  $^3\text{He}$  concentration of the fine ( $< 0.14$  mm) versus the coarse (0.14-1 mm) fractions**

Plusieurs mécanismes peuvent être évoqués pour expliquer la libération de  $^3\text{He}$  cosmogénique au cours du broyage préliminaire, à savoir (i) un forçage dû aux dégâts causés par les mécanismes de spallation dans la matrice des phénocristaux, (ii) une distorsion plastique lors du broyage, ou (iii) la diffusion solide. S'il n'est pas encore possible de retenir un seul de ces processus qui soit capable d'expliquer la variabilité observée, il n'en demeure pas moins qu'ignorer ce phénomène peut affecter la justesse des mesures effectuées.

Ainsi, une nouvelle analyse des échantillons non broyés (0.4-0.6 mm) de l'Etna a permis de mesurer des concentrations en  $^3\text{He}_c$  jusqu'à 20% supérieures à celles déterminées sur les mêmes phénocristaux broyés (Blard et al., 2005). Or la fraction réduite en poudre (< 0.14 mm), peut représenter jusqu'à environ 30% (pour 5 min / 500 coups de broyage) de l'échantillon fondu et subir jusqu'à 100% de perte. Ce simple bilan d'hélium confirme l'ordre de grandeur du biais de 10-20% constaté pour ces échantillons de l'Etna.

De plus l'analyse du  $^3\text{He}_c$  de la fraction grossière (0.14-1 mm) de phénocristaux provenant de surfaces cordées du Mt Etna (Sicile, 38°N), du Mauna Loa et du Mauna Kea (Hawaii, 19°N) ont permis d'établir un taux de production empirique de  $128 \pm 5 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  pour le  $^3\text{He}$  dans les olivines (après ajustement au niveau de la mer et aux hautes latitudes avec le facteur de correction de (Stone, 2000)). Les 5 coulées utilisées pour cette calibration ont été indépendamment datées par les méthodes  $^{14}\text{C}$  et K-Ar entre  $1.47 \pm 0.05$  et  $149 \pm 23$  ka. Leur répartition altitudinale est comprise entre le niveau de la mer et 870 m.

La valeur du taux de production ainsi obtenu est ~15% supérieure aux taux de références publiés jusqu'alors, que ceux-ci soient obtenus par calibration sur objets naturels (Cerling and Craig, 1994), (Licciardi et al., 1999) ou simulation (Masarik and Reedy, 1996). Il serait tentant d'attribuer la disparité constatée à une sous-estimation des mesures antérieures engendrée par la non considération du problème de perte de  $^3\text{He}_c$  lors du broyage. Cependant, les systèmes et les protocoles de broyage n'étant pas rigoureusement identiques d'un laboratoire à l'autre, rien ne prouve que les autres études aient été entachées par une perte comparable à celle mise en évidence au CRPG. Aussi le nouveau taux de production présenté dans ce chapitre III gagnera-t-il à être confirmé par de nouvelles études de calibration avant de proposer une révision définitive de la valeur canonique de référence. Les études de calibrations actuellement menées dans le cadre des projets CRONUS devraient rapidement permettre de trancher cette question.

Enfin, la mesure du  $^3\text{He}_c$  dans 4 échantillons issus d'une même surface de coulée (âgée d'environ 1500 ans), et prélevés entre 2400 et 4000 m sur le flanc sud est du Mauna Loa, a permis de déterminer une longueur d'atténuation de  $149 \pm 22 \text{ g.cm}^{-2}$ . Cette valeur est la

première détermination empirique de l'atténuation atmosphérique pour le  $^3\text{He}$  cosmogénique produit *in situ* dans les olivines. Par ailleurs, ce résultat semble incompatible avec l'excès de production de  $^3\text{He}_c$  constaté en haute altitude ( $> 3000$  m) dans des grenats du Népal (Gayer et al., 2004) et laisse donc penser que la surproduction observée affecte uniquement les grenats et non les olivines. Mais les mécanismes sous jacents à cette observation restent encore à être déterminés et expliqués.

N.B.: Ce problème de perte générée par le broyage des échantillons n'avait pas encore été soupçonné lorsque les premières analyses de ce travail doctoral ont été faites. Aussi, les mesures de  $^3\text{He}_c$  publiées dans (Blard et al., 2005) (Chap. VII) avaient-elles été obtenues en fondant la totalité des échantillons broyés, *i.e.* sans suppression préalable de la fraction fine... Le fait que ces données présentées au Chap. VII soient probablement entachées d'une sous estimation de la concentration en  $^3\text{He}_c$  n'est pas nécessairement rédhibitoire pour la justesse des altitudes qui en découlent. En effet, la perte de  $\sim 15\%$   $^3\text{He}$  pourrait avoir été compensée par l'utilisation de taux de productions eux-mêmes sous estimés du même ordre de grandeur, la circularité du calcul corrigeant ce biais. Cette remarque est également valable pour les données de  $^3\text{He}$  utilisées dans le Chap. IV pour la calibration croisée des taux de production du  $^{10}\text{Be}$  dans les minéraux maphiques.

Désormais, il faut noter que toutes les mesures de  $^3\text{He}_c$  réalisées au laboratoire de gaz rares du CRPG s'efforcent de résoudre ce problème analytique en prenant soin de supprimer par tamisage la fraction fine ( $< 0.14$  mm) avant la fusion des échantillons dans le four HT.

## **Cosmogenic $^3\text{He}$ production rates revisited from evidences of grain size dependent release of matrix sited helium**

P.-H. Blard<sup>a,b</sup>, R. Pik<sup>a</sup>, J. Lavé<sup>c</sup>, D. Bourlès<sup>b</sup>, P.G. Burnard<sup>a</sup>, R. Yokochi<sup>d</sup>, B. Marty<sup>a,e</sup> and F.

Trusdell<sup>f</sup>

a Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CRPG, UPR 2300 CNRS,  
Vandoeuvre-lès-Nancy, France

b Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement,  
CEREGE, UMR 6635 CNRS-Université Paul Cézanne, Aix en Provence, France

c Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, LGCA, UMR 5025 CNRS-Université  
Joseph Fourier, Grenoble, France

d University of Illinois at Chicago, Chicago, IL, USA

e Ecole Nationale Supérieure de Géologie, INPL, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

f USGS, Hawaiian Volcanoes Observatory, HI, USA

**\*Corresponding author:** E-mail: blard@cerege.fr  
Phone: + 33 4 42 97 16 51

**In press at EPSL**

## Abstract

Measurements of the cosmogenic  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}_c$ ) content of various size aliquots of exposed olivines shows that the fine fraction ( $<140\text{ }\mu\text{m}$ ) has  $^3\text{He}_c$  concentrations between 14 and 100% lower than that of the coarse fractions (0.14-1 mm). Such differences attest to a grain size dependent partial release of  $^3\text{He}_c$  from the phenocrysts matrix during the preliminary in vacuo crushing. This result might have important implications since most  $^3\text{He}_c$  measurements have used for ~20 years a standard routine based on the fusion of bulk *powdered* phenocrysts, whatever their grain size. A suite of new data obtained from coarse olivine grains yielded a mean Sea Level High Latitude  $^3\text{He}_c$  production rate (SLHL  $P_3$ ) of  $128\pm5$  and  $136\pm6\text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ , depending on the scaling factors used. This new value, which is ~15% higher than previously published rates, is obtained from 5 ropy flow surfaces of Mt Etna ( $38^\circ\text{N}$ ) and Hawaiian ( $19^\circ\text{N}$ ) volcanoes, at elevations between sea level and 870 m and ranging in age from  $1.47\pm0.05$  to  $149\pm23\text{ ka}$  according to independent  $^{14}\text{C}$  or K/Ar dating.  $^3\text{He}$  loss during the crushing step might account for the discrepancy between the standard reference value of 110-115  $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  and the higher SLHL  $P_3$  proposed here. More generally, removal of the powdered fraction before fusion is an important point to consider in further studies in order to avoid any  $^3\text{He}_c$  systematic underestimates.

An altitudinal section has also been sampled on the ropy surface of a ~1500 yr single flow of Mauna Loa ( $19^\circ\text{N}$ ) which allowed a new empirical attenuation length of  $149\pm22\text{ g.cm}^{-2}$  to be documented for  $^3\text{He}_c$  in olivines between 2400 and 4000 m elevations.

**Keywords:** cosmogenic ;  $^3\text{He}$  ; production rates ; calibration ; basalt ; flows ;  $^{14}\text{C}$  ; K-Ar ; dating ; Hawaii ; Mauna Loa ; Mauna Kea ; Etna.

## 1 Introduction

The impact of studies based on terrestrial cosmogenic nuclides (TCN) is becoming more and more important in surface Earth sciences. TCN have indeed wide applications in surface dating, burial age estimation, and erosion rates assessment (see review in (Gosse and Phillips, 2001)). However, extending the limits of the TCN applications requires improving the knowledge of cosmogenic nuclides production systematics. One of the main sources of uncertainty affecting any TCN-derived age is linked to the knowledge of production rates (Gosse and Phillips, 2001). Production rate uncertainties are not lower than 10-15%, while the analytical uncertainty may be better than 5% for several TCN (e.g.  $^3\text{He}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ). Improving the knowledge of (i) the reference Sea Level High Latitudes (SLHL) production rates and (ii) the spatial and temporal variations of these rates (e.g. (Lal, 1991), (Dunai, 2000), (Dunai, 2001)) is thus a major issue to extend the frontiers of TCN applications. The estimation of references SLHL production rates is based either on (i) calibrations using independently dated natural surfaces (e.g. (Cerling and Craig, 1994), (Licciardi et al., 1999)), or on (ii) physical modelling of the cosmogenic particles interactions with target nuclei (e.g. (Masarik and Reedy, 1996)).

The SLHL production rate of cosmogenic  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}_c$ ) in olivines ( $\text{Fo}_{75-85}$ ) and clinopyroxenes is the best constrained of all TCN, presenting an apparent agreement between calibrated data (from 110 to 115  $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ , see review in (Gosse and Phillips, 2001)) and simulated values  $\sim 110 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  (Masarik and Reedy, 1996)). Moreover, the use of  $^3\text{He}_c$  theoretically allows deciphering very young ( $< 1 \text{ kyr}$ ) exposure ages with accuracy and precision ( $< 15\%$ ) since this TCN has the lowest detection limit (from  $5.10^4$  to  $10^5 \text{ at.g}^{-1}$  in quaternary basaltic lavas).

The measurement of  $^3\text{He}_c$  in mafic phenocrysts (olivines and clinopyroxenes) has been based on a 2 steps routine for  $\sim 20$  years (e.g. (Kurz, 1986b)). The first step is designed to selectively release the magmatic helium component (from fluid and melt inclusions) through in vacuo crushing. Up to now, negligible  $^3\text{He}_c$  release was assumed during this step. The second step extracts all the remaining helium components, including the cosmogenic  $^3\text{He}$ , by fusion of the powder obtained from the first step. However, a recent study by (Yokochi et al., 2005) showed evidence of significant cosmogenic helium release (up to 25 %) during prolonged crushing. The major implication of this  $^3\text{He}_c$  loss by crushing is a possible systematic underestimate of the measured  $^3\text{He}_c$  when the subsequent melting is performed on the bulk powder resulting from crushing the phenocrysts.



In order to test the implications of this  $^3\text{He}_c$  loss, a specific protocol has been adopted here, separating the fine grained powders from the coarse uncrushed phenocrysts. Then, using this refined analytical procedure, revised SLHL  $^3\text{He}_c$  production rates (SLHL  $P_3$ ) are proposed from independently dated ropy flow surfaces.

## 2 Material and methods

### 2.1 Samples

Calibration of TCN production rates requires analysis of natural surfaces which (i) can be independently dated with precision, (ii) have suffered negligible erosion, and (iii) have not been buried in anyway since the start of their exposure. Basaltic flows may be considered as ideal objects for such calibrations as their ropy flow surfaces can be used as a qualitative check of the “negligible erosion” condition, and also because they are often suited for radiometric dating by K-Ar or  $^{14}\text{C}$  on entrained organic material.

#### 2.1.1 Etna volcano samples

Mount Etna volcano (Sicily,  $38^\circ\text{N}$ ) has produced large alkali trachybasalt eruptions since  $\sim 200$  ka. These flows are well-suited for cosmogenic  $^3\text{He}$  calibrations because their ropy surfaces have been affected by only minor erosion in many places, even after several kyr of exposure. Moreover, the K content ( $\sim 2\%$ ) of these basalts makes them appropriate for K-Ar dating (Gillot et al., 1994). The samples considered here have already been described in another study designed to test a paleoaltimetric method based on TCN production (Blard et al., 2005). The two (re)analyzed lava surfaces, SI41 and SI47 (Table III.1) belong respectively to the Nave flow,  $33 \pm 2$  ka, and the Simeto terrace flow,  $41 \pm 3$  ka (Blard et al., 2005).

#### 2.1.2 Mauna Loa and Mauna Kea (Hawaii) samples

Mauna Loa (4170 m) and Mauna Kea (4206 m) are the two highest shield volcanoes of the Hawaii Island ( $20^\circ\text{N}$ ) (Fig. III.1).

Mauna Kea is mainly built by tholeiitic basalts which are overlain by later alkali basalts. Several Pleistocene flow surfaces have been exposed and preserved of any burial during several kyr since the main eruptive activity of this volcano stopped at  $\sim 50$  ka. Located in the dry region of Waimea (Fig. III.1), the MK4 surface (830 m) (Table III.1) was collected on a ropy alkali basalt flow which has been K-Ar dated at  $149 \pm 23$  ka (Wolfe et al., 1997). The

annual rainfall being very low ( $< 450 \text{ mm.yr}^{-1}$ ) on the western side of Big Island, this flow is likely to have suffered very limited erosion since its emplacement, as suggested by the remarkable ropy surface preservation (Fig. III.2). Moreover, no clue of thick ash covering has been observed, even in the depressions.

On the other hand, Mauna Loa volcano still presents an intense eruptive activity. Consequently, more than 95% of the volcano flanks above 1000 m are covered by historical lavas ( $< 6 \text{ ka}$ ). Because of the low K content ( $< 1\%$ ) of these young tholeiitic basalts, K-Ar dating cannot provide the precision required for TCN production rates calibration. The sampled surfaces have thus been selected on young flows independently dated by  $^{14}\text{C}$ .

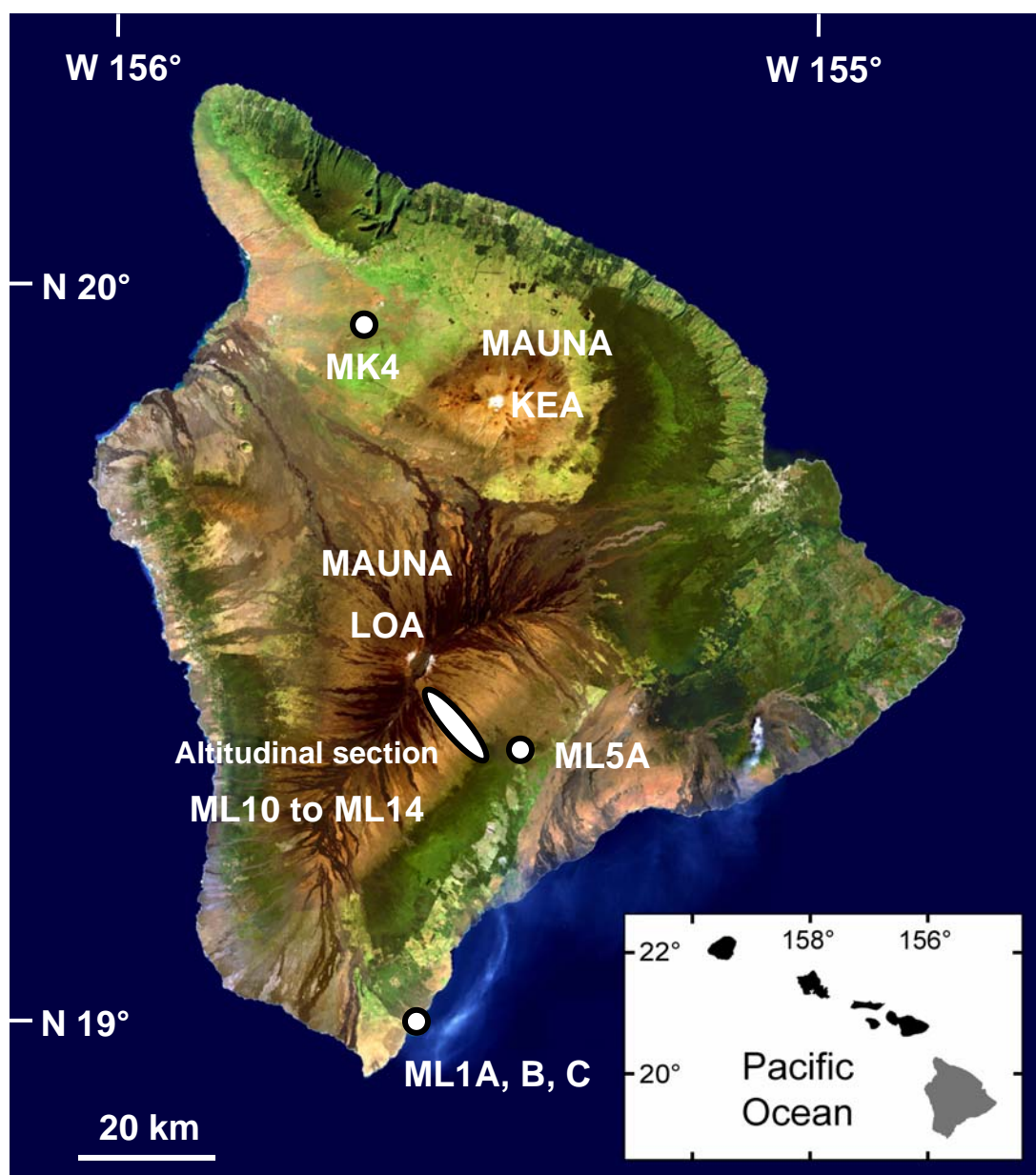
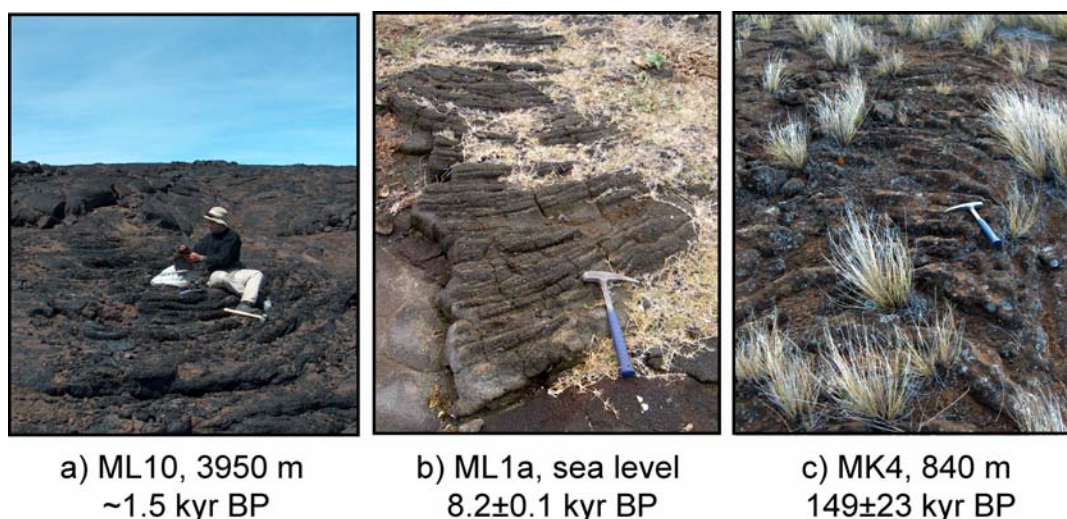


Fig. III.1. Satellite image (*Spot*) of Big Island (Hawaii) and samples locations

Before measurement by Accelerator Mass Spectrometry, the charcoal samples have been pretreated to eliminate contamination (Trusdell). The  $^{14}\text{C}$  dates have then been adjusted using the calibration curve of Reimer et al. (Reimer et al., 2004). To limit the risk of potential flow confusion, the surfaces studied here have been sampled close to the location of the  $^{14}\text{C}$  dating sites.



**Fig. III.2. Photos of several sampled ropy flow surfaces (ML1A, ML10, MK4)**

Two Mauna Loa flows presenting all the requirements for accurate calibration were sampled (Fig. III.1 and Table III.1):

- Kaunamano flow,  $^{14}\text{C}$  age cal. 8230±80 yr BP, *pahoehoe* features, ~25% of 1-2 mm olivine phenocrysts, close to sea level. On this flow, three samples (ML1A, ML1B, ML1C) were collected within an area of 1km<sup>2</sup>, in order to reproduce measurements from a single well documented surface.

- Kapapala flow,  $^{14}\text{C}$  age cal. 1470±50 yr BP, *pahoehoe* features, ~10% of 0.5-1 mm olivine phenocrysts. The analyzed sample, ML5A, was collected at 870 m elevation.

The uncertainties associated with these  $^{14}\text{C}$  ages are only analytical, and thus only partially reflect the absolute accuracy of the flow ages. However, the robustness of these individual  $^{14}\text{C}$  flow ages is supported by bracketing provided by independent  $^{14}\text{C}$  dating of underlying and overlying lavas (Trusdell).

Finally, another study by (Gayer et al., 2004) revealed an unexpected overproduction of cosmogenic helium in garnets at high elevations (> 3000 m). Analysis of olivines exposed at high elevation is one way to assess if this  $^3\text{He}_c$  excess is specific to garnets. The  $^3\text{He}_c$  production systematic is indeed more documented for this mineral. Consequently, an

altitudinal section (samples ML10 ML12A,B, ML13, ML14A,B) has been collected following the same single flow ropy surface from 4000 to 2400 m (Fig. III.1 and Table III.1). The continuity of this flow is not clear below 2000 m, where the tropical forest covers the lava. The  $^{14}\text{C}$  dates available in this area thus cannot be considered as robust to date the upper part (< 2000 m) of the flow. Nevertheless, inaccurate dating of this flow is not a drawback as the goal of this sampling was to derive an empirical atmospheric attenuation length for  $^3\text{He}_c$  in olivines.

Site	Sample	Altitude (m)	Lat. (N)	Long. (E)	Depth (cm) Top - Bottom	Description	Petrology	Flow age <sup>a</sup> (kyr $\pm 1\sigma$ )
Etna, Sicily <i>Simeto</i> <i>Nave</i>	SI47	190	37° 36' 35	14° 49' 88	0-10	pahoehoe cords	trachybasalt	41 $\pm$ 3
	SI41	820	37° 50' 91	14° 50' 10	0-15	top of a tumulus	trachybasalt	33 $\pm$ 2
Mauna Loa, Hawaii <i>Kaunamano</i> <i>Kaunamano</i> <i>Kaunamano</i> <i>Kapapala</i>	ML1A	80	19°03'66	155° 33' 31	0-5	pahoehoe cords	picrite	8.23 $\pm$ 0.08
	ML1B	40	19°03'24	155° 33' 25	0-5	pahoehoe cords	picrite	8.23 $\pm$ 0.08
	ML1C	60	19°03'63	155° 33' 29	0-5	pahoehoe cords	picrite	8.23 $\pm$ 0.08
	ML5A	870	19°20'44	155°23'86	0-5	pahoehoe cords	basalt	1.47 $\pm$ 0.05
	ML10	3950	19°26'12	155°34'70	0-5	pahoehoe cords	basalt	~ 1.5
<i>Ainapo</i> <i>Ainapo</i> <i>Ainapo</i> <i>Ainapo</i> <i>Ainapo</i> <i>Ainapo</i>	ML12A	3440	19°25'02	155°33'35	0-8	pahoehoe cords	basalt	~ 1.5
	ML12B	3440	19°25'07	155°33'29	0-5	pahoehoe cords	basalt	~ 1.5
	ML13	3000	19°24'07	155°32'40	0-8	pahoehoe cords	basalt	~ 1.5
	ML14A	2440	19°22'98	155°30'95	0-5	pahoehoe cords	basalt	~ 1.5
	ML14B	2450	19°23'00	155°30'93	0-5	hummocky feature	basalt	~ 1.5
Mauna Kea, Hawaii <i>Waimea airport</i>	MK4	840	19°59'32	155°40'00	0-20	pahoehoe cords	trachybasalt	149 $\pm$ 23

<sup>a</sup>  $^{14}\text{C}$  ages (*in italic*) were corrected using the Reimer et al. (Reimer et al., 2004) calibration curve. Other ages are from K-Ar dating.

Table III.1 - Samples description

## **2.2 Cosmogenic $^3\text{He}$ measurement – Tests performed to assess $^3\text{He}_c$ loss from the fine fraction**

The collected ropy surfaces were crushed and sieved to process the 0.6-1 mm fraction. Magnetic and heavy liquid ( $\text{ICH}_3$ ,  $d=3.3$ ) separation then allowed the mafic phenocrysts to be extracted from the basaltic groundmass. Finally, pure olivines were isolated by handpicking under a binocular microscope. Special attention was paid to avoid phenocrysts with adhering groundmass.

The Mauna Loa and Mauna Kea olivine samples (between 0.5 and 1 g) were loaded in tubes and were then crushed in high vacuo using an iron slug (1.6 cm diameter, 4.5 cm long, ~70 g) activated by external solenoids (500 strokes with a 100 strokes/min frequency). The energy delivered per stroke was estimated to be 0.13 J, resulting in increasing the sample temperature up to 50°C (Yokochi et al., 2005). The extracted gas was then successively purified in cooled charcoal (-196°C) and in several hot (600 °C) and cold (20°C) Ti foam getters. The  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio ( $^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{crush}}$ ) was then analyzed using the VG5400 noble gases mass spectrometer at CRPG (Nancy). Crushing blanks were  $0.6\text{--}1.8 \times 10^9$   $^4\text{He}$  atoms and  $0.9\text{--}1.8 \times 10^4$   $^3\text{He}$  atoms. The spectrometer sensitivity was determined using the HESJ standard gas with a certified reference ratio of  $^3\text{He}/^4\text{He} = 20.63 \pm 0.1$  Ra (Matsuda et al., 2002). The helium partial pressure of the HESJ standard bottle has been calibrated against another reference gas which has itself been cross-checked against independently calibrated air and/or pure helium standards of two different mass spectrometers at CRPG (Nancy) (Gayer et al., 2004). Furthermore, a helium cross-calibration between CRPG and ETH (Zurich) was performed in 2003 resulting in an agreement of better than 3%. Helium was not separated from neon, but the  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  ratios (monitored during the analyses) were high enough to suggest the estimate of helium sensitivity was not significantly disturbed by the presence of neon. The mean  $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$  sensitivities were  $2.50 \times 10^{-4}$  and  $1.80 \times 10^{-4}$  A/Torr, respectively, with a similar external reproducibility of 2.5% ( $1\sigma$ ) during the 4 weeks analytical session. As the sensitivity of Nier type sources are pressure dependant (Burnard and Farley, 2000), the standard sizes were adjusted in order to bracket the helium pressures of the samples.

All the so-crushed samples were subsequently retrieved and sieved to separate the powder (< 0.14 mm) from the coarse fraction (0.14-1 mm). The aim of the grainsize separation was to assess the amounts of  $^3\text{He}_c$  loss from the matrix, as predicted by (Yokochi et

[al., 2005](#)). The samples were then wrapped in Mo foil and loaded in a low blanks resistance furnace. The helium extraction was performed by a 15 min heating at 1700°C.



Site	Sample	Phase	Mg	Ti	Mn	Fe	Ca	Al	Na	Si	O	Olivine type (% Fo)	Modeled SLHL production rate <sup>a</sup> $^3\text{He}_c$ (at.g <sup>-1</sup> .yr <sup>-1</sup> )
<b>Etna, Sicily</b>													
<i>Simeto</i>	SI47	Olivine	25.1	0.0	0.2	15.0	0.1	0.1	0.0	17.9	41.5	80	111
<i>Simeto</i>	SI47	Cpx	8.4	1.0	0.1	5.7	15.8	3.1	0.4	22.7	42.8		108
<i>Nave</i>	SI41	Olivine	22.9	0.0	0.4	18.1	0.2	0.3	0.0	17.5	40.6	75	108
<i>Nave</i>	SI41	Cpx	8.3	0.9	0.1	6.5	15.5	2.5	0.4	22.9	42.7		108
<b>Mauna Loa, Hawaii</b>													
<i>Kaunamano</i>	ML1A	Olivine	28.0	0.0	0.2	9.2	0.2	0.0	0.0	18.5	42.3	88	114
<i>Kaunamano</i>	ML1B	Olivine	27.9	0.0	0.2	10.5	0.2	0.1	0.0	18.1	42.2	86	114
<i>Kaunamano</i>	ML1C	Olivine	27.9	0.0	0.2	10.2	0.2	0.0	0.0	18.6	42.7	86	115
<i>Kapapala</i>	ML5A	Olivine	26.3	0.0	0.2	12.6	0.2	0.0	0.0	18.5	42.2	83	113
<i>Ainapo</i>	ML10	Olivine	25.8	0.0	0.2	13.4	0.2	0.0	0.0	18.2	41.7	82	112
<i>Ainapo</i>	ML12A	Olivine	27.7	0.0	0.1	10.2	0.1	0.0	0.0	18.6	42.5	86	114
<i>Ainapo</i>	ML12B	Olivine	28.4	0.0	0.1	9.3	0.1	0.0	0.0	18.6	42.7	88	115
<i>Ainapo</i>	ML13	Olivine	26.0	0.0	0.2	13.5	0.2	0.0	0.0	17.9	41.6	82	112
<i>Ainapo</i>	ML14A	Olivine	26.3	0.0	0.1	13.3	0.2	0.0	0.0	18.1	41.9	82	113
<i>Ainapo</i>	ML14B	Olivine	25.9	0.0	0.1	12.7	0.2	0.0	0.0	18.4	41.8	83	112
<b>Mauna Kea, Hawaii</b>													
<i>Waimea</i>	MK4	Olivine	26.9	0.0	0.2	11.4	0.2	0.0	0.0	18.6	42.4	85	114
Elemental $^3\text{He}$ production rate <sup>a</sup> (at.g <sup>-1</sup> .yr <sup>-1</sup> )			116			40	61	107		111	135		

<sup>a</sup> From Masarik and Reedy (Masarik and Reedy, 1996).Table III.2 - Chemical composition (% weight) of the analyzed phenocrysts from electron microprobe measurements on ~8 grains for each sample and simulated SLHL  $^3\text{He}_c$  production rates



For these heating conditions, blanks were  $0.6\text{-}1.9 \times 10^9$   $^4\text{He}$  atoms and  $0.9\text{-}2.2 \times 10^4$   $^3\text{He}$  atoms. Previous experiments showed that less than 1% of the total helium remained in the olivine after such an extraction procedure. After gas purification, respective abundances of  $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$  were measured with the mass spectrometer. All the coarse aliquots (0.14-1 mm) and five fine aliquots ( $< 0.14$  mm) of the Hawaiian samples were so-heated and analyzed. In order to estimate their granulometric distribution, three aliquots of the finer fraction ( $< 0.14$  mm) were processed by laser granulometry analysis (Fig. III.3, see section 3.2 below).

As their magmatic ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) ratio was already known (Blard et al., 2005), coarse Etna phenocrysts (0.4-0.6 mm fraction) were directly fused and analyzed without any preliminary crushing.

For young phenocrysts in which the magmatic helium is the main non cosmogenic contribution, the standard two-step routine proposed by (Kurz, 1986b) is very-well suited to unravel the  $^3\text{He}_c$  component. Assuming that (i) the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  magmatic ratio is homogeneous between the fluid inclusions and the phenocrysts matrix (*i.e.*  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{crush}} = (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{magmatic}}$ ), and (ii) all of the  $^4\text{He}$  extracted by fusion is magmatic, the  $^3\text{He}_c$  (at.g $^{-1}$ ) concentration can be deduced by:

$$^3\text{He}_c = ^3\text{He}_{\text{fusion}} - ^4\text{He}_{\text{fusion}} \times (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{crush}} \quad (1)$$

The Etna trachybasalts being particularly rich in U and Th (3 and 13 ppm in the groundmass, respectively), a significant contribution of radiogenic  $^4\text{He}^*$  (both produced in situ and implanted from the lava into the phenocrysts) may lead to overestimate the magmatic  $^3\text{He}$  correction for these samples. Consequently, a specific  $^4\text{He}^*$  correction was applied for these samples (SI41 and SI 47) as described in (Blard et al., 2005).

Finally, since the  $^3\text{He}_c$  production rate depends on the chemical composition, ~8 grains of each sample were analyzed by electron microprobe to determine their elemental composition (Table III.2).

### 3 Results

The helium data are presented in Table III.3.

Site	Sample	Phase	Size (mm)	Masse (mg)	$^3\text{He}/^4\text{He}_{\text{crash}}$ (R/Ra)	$^4\text{He}_{\text{fusion}}$ ( $10^{11}$ at.g $^{-1}$ )	$^3\text{He}_{\text{fusion}}$ ( $10^6$ at.g $^{-1}$ )	$^4\text{He}^{*b}$ ( $10^{11}$ at.g $^{-1}$ )	Depth correction	$^3\text{He}_{\text{cosmo}}$ ( $10^6$ at.g $^{-1}$ )
Etna, Sicily										
<i>Simeto</i>	SI47	Ol	0.4-0.6	234.1	7.0 ± 0.5	2.41 ± 0.14	7.73 ± 0.22	0.51 ± 0.05	0.93	6.34 ± 0.32
<i>Simeto</i>	SI47	Cpx	0.4-0.6	483.0	6.8 ± 0.5	1.04 ± 0.05	6.17 ± 0.17	0.63 ± 0.06	0.93	6.22 ± 0.20
<i>Nave</i>	SI41	Ol	0.4-0.6	562.3	6.9 ± 0.3	1.86 ± 0.05	7.05 ± 0.18	0.63 ± 0.06	0.89	6.59 ± 0.22
<i>Nave</i>	SI41	Cpx	0.4-0.6	209.8	4.2 ± 1.0	0.93 ± 0.08	5.39 ± 0.25	0.73 ± 0.02	0.89	5.92 ± 0.28
Mauna Loa, Hawaii										
<i>Kaunamano</i>	ML1A	Ol	0.14-1	474.0	8.8 ± 0.2	0.59 ± 0.05	1.41 ± 0.05	-	0.97	0.72 ± 0.08
<i>Kaunamano</i>	ML1A	Ol	< 0.14	336.4	8.8 ± 0.2	0.98 ± 0.07	0.92 ± 0.05	-	0.97	< 0.06
<i>Kaunamano</i>	ML1B	Ol	0.14-1	420.2	8.7 ± 0.1	0.28 ± 0.05	1.15 ± 0.05	-	0.97	0.84 ± 0.08
<i>Kaunamano</i>	ML1C	Ol	0.4-1	265.1	8.5 ± 0.2	0.39 ± 0.09	1.29 ± 0.07	-	0.97	0.84 ± 0.13
<i>Kapapala</i>	ML5A	Ol	0.14-1	641.0	8.3 ± 0.4	0.19 ± 0.03	0.46 ± 0.03	-	0.97	0.24 ± 0.04
<i>Kapapala</i>	ML5A	Ol	< 0.14	263.7	8.3 ± 0.4	0.51 ± 0.06	0.61 ± 0.04	-	0.97	0.03 ± 0.09
<i>Ainapo</i>	ML10	Ol	0.14-1	224.3	8.9 ± 0.9	0.02 ± 0.07	1.11 ± 0.06	-	0.97	1.12 ± 0.12
<i>Ainapo</i>	ML10	Ol	< 0.14	216.5	8.9 ± 0.9	1.04 ± 0.08	1.34 ± 0.06	-	0.97	< 0.06
<i>Ainapo</i>	ML12A	Ol	0.5-1	363.9	10.1 ± 0.5	0.10 ± 0.06	1.13 ± 0.08	-	0.95	1.04 ± 0.12
<i>Ainapo</i>	ML12A	Ol	< 0.14	236.7	10.1 ± 0.5	0.24 ± 0.07	1.18 ± 0.07	-	0.95	0.89 ± 0.12
<i>Ainapo</i>	ML12B	Ol	0.14-1	554.4	10 ± 0.3	0.53 ± 0.05	1.54 ± 0.05	-	0.97	0.84 ± 0.09
<i>Ainapo</i>	ML12B	Ol	< 0.14	227.2	10 ± 0.3	0.59 ± 0.07	1.14 ± 0.07	-	0.97	0.33 ± 0.13
<i>Ainapo</i>	ML13	Ol	0.14-1	883.1	9.6 ± 0.6	0.05 ± 0.02	0.77 ± 0.03	-	0.95	0.74 ± 0.04
<i>Ainapo</i>	ML14A	Ol	0.14-1	492.3	10.9 ± 0.5	0.04 ± 0.03	0.54 ± 0.03	-	0.97	0.50 ± 0.06
<i>Ainapo</i>	ML14B	Ol	0.14-1	575.4	9.9 ± 0.6	0.43 ± 0.04	0.93 ± 0.05	-	0.97	0.35 ± 0.08
Mauna Kea, Hawaii										
<i>Waimaea airport</i>	MK4	Ol	0.14-1	382.4	8.2 ± 0.2	0.16 ± 0.04	24.90 ± 0.67	-	0.88	27.93 ± 0.76

Uncertainties are  $1\sigma$ .

<sup>a</sup> The magmatic  $^3\text{He}$  correction is performed with a mean  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{crust}}$  value yielded from several samples of the same flow.

<sup>b</sup> Radiogenic  $^4\text{He}^*$  computed from independent measurement of U and Th (Blard et al., 2005). Given the very low U and Th concentrations ( $< 1$  ppm) of the Hawaiian lavas, this radiogenic correction is not necessary for the Mauna Loa and Mauna Kea samples.

<sup>c</sup> Corrected from sampling depth assuming a surficial basalt density of  $2 \text{ g.cm}^{-3}$  and an attenuation length of  $160 \text{ g.cm}^{-2}$  (Kurz, 1986b).

### Table III.3 - Helium results and calculated $^3\text{He}_c$ concentrations

### **3.1 Magmatic ratio for Mauna Kea and Mauna Loa flows**

The crushing ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) ratios measured on the Mauna Loa phenocrysts samples can be classified in two distinct groups:

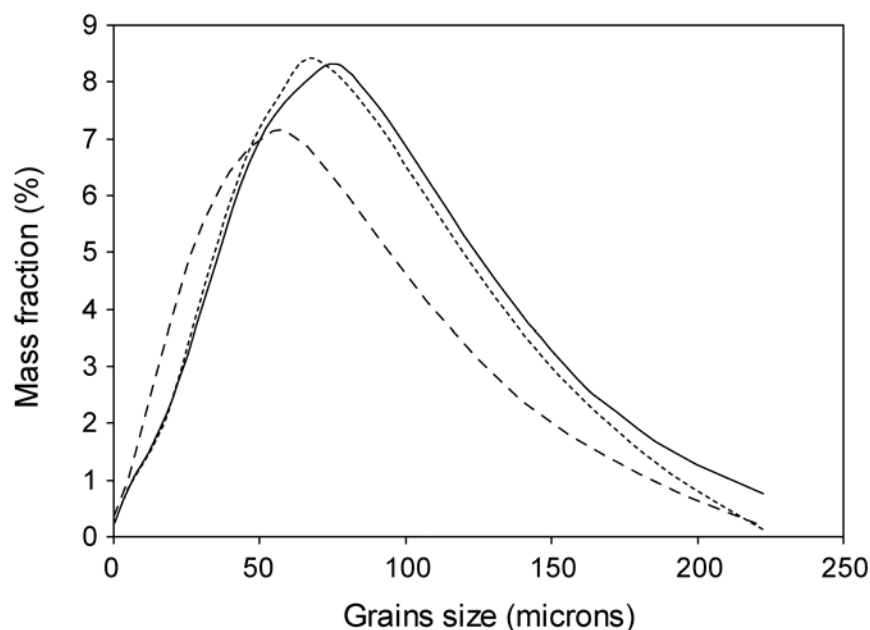
- ML1A,B,C, ML5A exhibits undistinguishable values within  $1\sigma$  uncertainty, from  $8.3\pm0.4$  to  $8.7\pm0.1$  Ra.
- ML14A,B, ML13, ML12A,B, ML10 are also characterized by clustered values averaging at  $9.9\pm0.4$  Ra.

These data are consistent with the previous study of Kurz et al. ([Kurz and Kammer, 1991](#)) in which all the lava flows younger than 10 ka are characterized by  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios lower than 10 Ra.

The Mauna Kea flow sample, MK4, displays a ratio of  $8.2\pm0.2$  Ra, which is comparable with the previous analyses performed on this volcano ([Eiler et al., 1996](#)), ([Kurz et al., 1983](#)).

### **3.2 Granulometric distribution of the powdered fraction**

The grain size distributions of three different aliquots of the  $< 140\ \mu\text{m}$  fraction (separated by sieving) were determined by laser granulometry and are shown in [Fig. 3](#). The distribution curves exhibit peak maxima at 60-80 microns and smooth decrease to both smaller and larger grainsizes. Moreover the shapes of the three curves are similar, suggesting that the crushing procedure used here is a reproducible process, yielding analogous grain size distributions.



**Fig. III.3. Size distribution of the powdered fraction (< 140  $\mu\text{m}$ )**

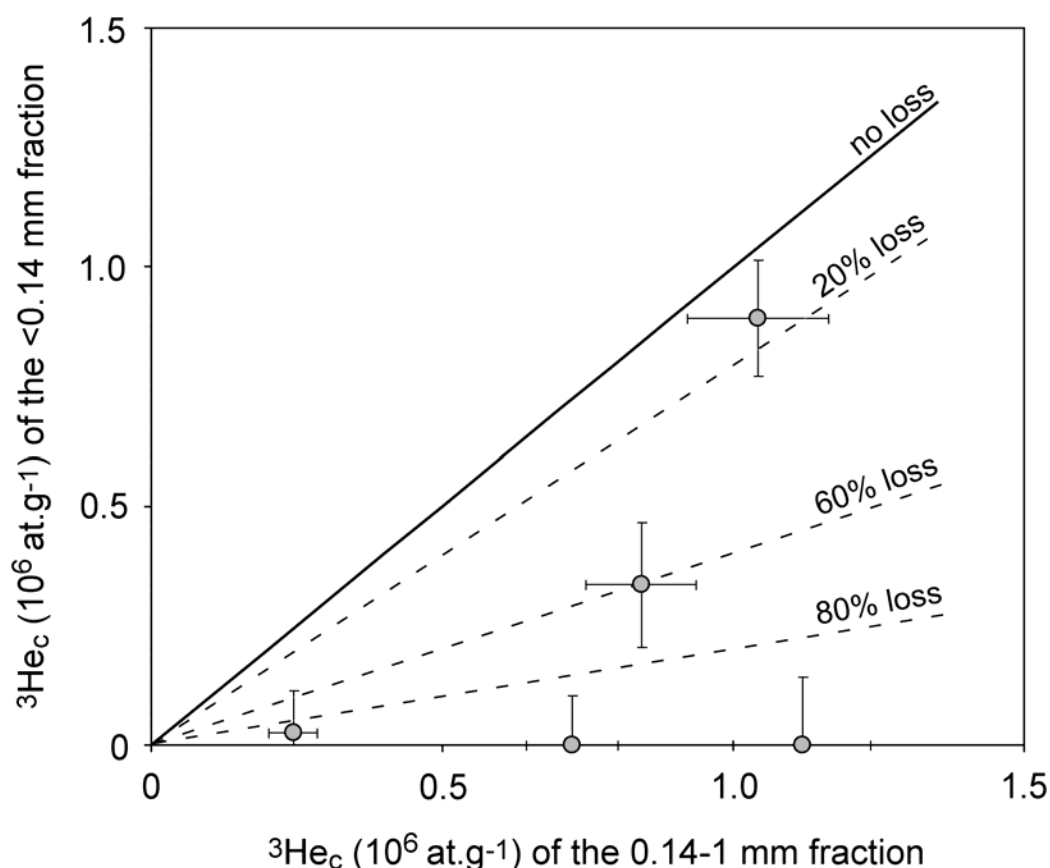
Three different samples have been submitted to the same crushing time 5' (500 strokes with energy of 0.13 J per stroke). Samples have thus been sieved to remove the fraction coarser than 140  $\mu\text{m}$  and then analyzed with a laser granulometer (Mastersizer, Malvern instruments). Since this technique is destructive, the  $^3\text{He}_c$  content of these three samples has not been measured. The distribution curves were computed using the Fraunhofer theory.

The proportion of the fine fraction varies between 29 and 49% (Table III.3) of the total mass sample (calculated by adding the mass of the fine (< 0.14 mm) and the coarse (0.14-1 mm) fractions given in Table III.3).

### 3.3 Evidence of cosmogenic $^3\text{He}$ loss during the crushing-step

The fine fraction (< 140  $\mu\text{m}$ ) is clearly depleted in cosmogenic  $^3\text{He}$ , as shown by a direct comparison between the  $^3\text{He}_c$  concentrations measured within the fine (< 140  $\mu\text{m}$ ) and the coarse fraction (0.14-1 mm) (Table III.3 and Fig. III.4). This  $^3\text{He}_c$  depletion ranges between 14 and 100% and is statistically significant (outside  $2\sigma$  uncertainties) for at least 4 of the 5 test samples (ML1A, ML5A, ML10, ML12B). These observations can be considered as a direct evidence of significant  $^3\text{He}_c$  loss from the phenocrysts matrix during the crushing step. Such data is moreover in agreement with the results of Yokochi et al. (Yokochi et al., 2005) that observed crushing-induced release of matrix-sited helium in similar proportions. According to the present data set and this of (Yokochi et al., 2005), there is no link between the samples exposure ages and the degree of  $^3\text{He}$  loss.

It is obvious that the release of matrix-sited cosmogenic  $^3\text{He}$  during the crushing step can also affect the measured  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{crush}}$  ratio, yielding an overestimate of the magmatic  $(^3\text{He}/^4\text{He})$  ratio used in equation (1). This upward shift on the  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{crush}}$  ratio can be estimated, since the amount of  $^3\text{He}_c$  loss is directly inferred from the difference between the contents of the coarse (0.14-1 mm) and the fine fraction ( $< 140 \mu\text{m}$ ). For the 5 analyzed samples, this calculation indicates that the cosmogenic contribution induces a shift that remains inside the  $1\sigma$  uncertainty. However, this limited effect is due to the relatively low cosmogenic  $^3\text{He}$  concentration of these 5 samples ( $< 10^6 \text{ at.g}^{-1}$ ). For older exposed samples, Yokochi et al. (Yokochi et al., 2005) showed that the loss of cosmogenic helium can be a major drawback to measure magmatic  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios by crushing, leading to significant misinterpretation of magmatic helium sources. Possible mechanisms of  $^3\text{He}_c$  release during crushing, and the impact of this result on estimates of SLHL  $P_3$  will be discussed below.



**Fig. III.4.** Plot of the cosmogenic  $^3\text{He}$  concentration of the fine ( $< 0.14 \text{ mm}$ ) *versus* the coarse (0.14-1 mm) fractions

## 4 Discussion

### 4.1 Mechanisms involved in the $^3\text{He}_c$ release

At the temperature of crushing ( $\leq 50^\circ\text{C}$ ), the diffusivity of helium in olivine (extrapolated from measurements obtained at higher temperatures (Trull et al., 1991)) is  $\leq 2.4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . The corresponding diffusion length ( $0.08 \text{ \AA}$ ) during the crushing step ( $< 5 \text{ min}$ ) is thus far less than the atomic radius of helium ( $1.78 \text{ \AA}$  for crystal (Ozima and Podosek, 2002)). The observed release of matrix-sited helium thus cannot be explained by diffusive loss and another process of  $^3\text{He}_c$  extraction is required.

The risk of  $^3\text{He}_c$  release from the fine-grained matrix has already been mentioned by Kurz (Kurz, 1986b), who suspected a potential effect of the radiation damages on the phenocrysts. More recently, Hilton et al. (Hilton et al., 1993) evidenced significant  $^3\text{He}_c$  release from the matrix and, similarly, Scarsi (Scarsi, 2000) showed that radiogenic He could be extracted by crushing olivines. Yokochi et al. (Yokochi et al., 2005) confirmed this observation (with  $^3\text{He}$  loss up to 25% of the total cosmogenic  $^3\text{He}$ ) and proposed a semi-quantitative model involving the spallation damage tracks to explain such levels of loss. The model assumes that, in a limiting case, each atom of cosmogenic  $^3\text{He}$  lies at the end of a spallation track and may be released if any portion of the track encounters a newly created surface. This model may be used to estimate the theoretical loss of cosmogenic  $^3\text{He}$  involved by such a mechanism. Using the granulometric distribution curves measured here (Fig. III.3), the so-predicted  $^3\text{He}_c$  loss is from 40 to 50% for the finest fraction ( $< 140 \mu\text{m}$ ). Such values are in the same order of magnitude of the loss observed here on the fine fraction.

However, Moreira et al. (Moreira and Madureira, 2005) observed no elemental fractionation between cosmogenic  $^3\text{He}$  and  $^{21}\text{Ne}$  during crushing extraction. This observation is not compatible with a mechanism involving the damage tracks, assuming that the damage track lengths are different for  $^3\text{He}$  and  $^{21}\text{Ne}$ . Moreover, recent experiments performed on synthetic olivines (Parman et al., 2005) showed that crushing might generate subsequent release of the matrix-sited helium, even in the absence of any lattice damage. These two results are not consistent with the model attributing  $^3\text{He}$  loss to the damage tracks.

An alternative mechanism for  $^3\text{He}_c$  loss might be release from the new fractured surface due to lattice distortion induced by plastic deformation (Yokochi et al., 2005). Assuming that only the external layer below the grains surfaces is affected by this

mechanism, the volume fraction (F) subject to loss will depend (i) on the specific surface area (SSA in  $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ ) of the crushed samples, and (ii) on the depth below surfaces affected by the deformation ( $\delta l$  in cm):

$$F = \text{SSA}.\delta l.\rho \quad (2)$$

, where  $\rho$  ( $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ ) is the density of olivine. As the SSA of the fine fraction may be assessed from the granulometric distribution curves (Fig. III.3), the thickness  $\delta l$  subject to helium loss must be superior to 1 micron to explain the level of loss observed on the  $<140 \mu\text{m}$  fractions. If such a thickness was affected, this would imply that  $\sim 1000$  cristallographic unit cells of olivine ( $10.2 \text{ \AA}$ ) were subject to helium loss by plastic deformation. Such a thickness is however questionable to be realistic. However, if this thickness (1 micron) was effectively affected by  $^3\text{He}_c$  loss, the release induced by this mechanism would remain below few percents for the coarse fraction ( $> 140 \mu\text{m}$ ).

In addition, this model, like the damage track model, does not explain the variable  $^3\text{He}_c$  loss observed here from a sample to another (between 14 and 100%). Therefore, the exact mechanism of helium release from the olivine matrix remains to be explained.

It is however clear that such a loss does occur, although its intensity is probably related to the crushing energy and duration. Whatever the crushing apparatus and procedure used, this point should nevertheless be taken into account for future studies based on cosmogenic  $^3\text{He}$  measurement.

## 4.2 Comments on future practice

The preliminary crushing step may be considered as necessary because of the need (i) to estimate the magmatic ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) ratio, and (ii) to reduce the magmatic helium contribution. But, if the helium phenocrysts composition is supposed to be homogeneous within same-sized phenocrysts, the magmatic ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) ratio can be estimated on a separate aliquot yielded splitting the sample. Therefore, the only need to crush is to reduce the magmatic helium contribution. If the  $^3\text{He}_{\text{magmatic}}/^3\text{He}_{\text{total}}$  ratio is low ( $< 50\%$ ), then the phenocrysts can be directly melted without preliminary crushing. On the contrary, when the magmatic contribution is high ( $> 50\%$ ), the crushing step remains necessary. In this case, if most of the magmatic helium is contained within large inclusions ( $> 50 \mu\text{m}$ ), crushing followed by a

subsequent removal (by sieving) of both the finest ( $< 150\ \mu\text{m}$ ) and the coarse fraction ( $> 300\ \mu\text{m}$ ) will be the most relevant procedure.

However, in an ideal case, and especially for old phenocrysts (several Myr old), the estimation of the non cosmogenic components ( $^3\text{He}_{\text{magmatic}}$ ,  $^3\text{He}_{\text{nucleogenic}}$ ,  $^4\text{He}_{\text{radiogenic}}$ ) should be performed using shielded samples, which are free of cosmogenic  $^3\text{He}$ . This procedure is however often limited by the outcropping conditions, since shielded or recently exhumed rocks are rarely available.

### 4.3 Revised estimate of SLHL $P_3$

#### 4.3.1 Calculation

The fine fraction ( $< 0.14\ \text{mm}$ ) cannot be used to derive  $^3\text{He}_c$  production rates since the aliquots with a granulometry smaller than  $140\ \mu\text{m}$  is affected by a clear depletion in  $^3\text{He}_c$  compared to the coarsest fractions ( $0.14\text{-}0.6\ \text{mm}$  and  $0.5\text{-}1\ \text{mm}$ ) (Table III.3 and Fig. III.4). Therefore, only the concentrations measured on the coarse fractions ( $> 0.14\ \text{mm}$ ) were considered to calculate new reference SLHL  $P_3$ .

For each sample, the cosmogenic concentrations were corrected for sampling depth assuming an attenuation length of  $160\ \text{g.cm}^{-2}$  (Kurz, 1986b) and a density of  $2\ \text{g.cm}^{-3}$  for these vesicular basalts. For the Mauna Loa samples, this correction is lower than 5%, while it ranges between 7 and 11 % for MK4 and the Etna samples (SI41 and SI47).

The spatial scaling corrections were calculated using both the Dunai (Dunai, 2000) and the Stone (Stone, 2000) factors.

Given that the Hawaiian Islands are continuously affected by subsidence, the altitude correction needs to take into account the elevation decrease since the flows emplacements. Measuring  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ages of drowned coral reefs for the submerged northwestern sector of the Hawaii Island, Ludwig et al. (Ludwig et al., 1991) estimated a mean subsidence rate of  $2.6\pm 0.4\ \text{mm.yr}^{-1}$  for the last 463 kyr. As this rate was almost constant over the whole record, this mean value was used here to calculate the altitudinal correction integrating the scaling factors over time since the flow emplacement. This subsidence correction is maximum for the oldest sample, MK4 ( $149\pm 23\ \text{ka}$ ) for which the altitudinal shift is  $390\pm 60\ \text{m}$  (from 1200 to 820 m). If the subsidence had not been considered for this flow, the altitude correction would have been underestimated by  $\sim 16\%$ . This correction is insignificant ( $< 1\%$ ) for the Holocene flows of the Mauna Loa (Table III.4).



On the contrary, Etna volcano has not been affected by subsidence, but by a constant tectonic uplift which is estimated to be  $\sim 1.2 \text{ mm.yr}^{-1}$  for the last 125 kyr (Bordoni and Valensise, 1998). A similar altitudinal calculation was thus applied to correct for the altitudinal uplift of SI41 and SI47. This correction modifies the scaling factors by less than 2% for both samples (Table III.4). According to (Stone, 2000), corrections for air pressure variations are below 1% for both localities.

Since the flows emplacements, the change in latitude, induced by the tectonic derive of the Pacific plate, is assumed to be negligible and therefore does not affect the scaling factor values. Thus the present GPS-measured latitudes were used to calculate the spatial scaling factors.

The past geomagnetic fluctuations were also taken into account applying the equation of Dunai (Dunai, 2001) and using the Virtual Dipole Moment (VDM) record available in the database of Carcaillet et al. (Carcaillet et al., 2004). This reference has been chosen because it is a global compilation of data from both marine sediment and lava flows. The precise archeomagnetic data of Yang (Yang et al., 2000) was used for the last 10 kyr. The so-computed neutron flux was thus integrated over the appropriate exposure time, *i.e.* over the flow age. In order to average the spatial variations of the Earth dipole, exposure ages higher than 20 kyr are required. Therefore, the specific calculation described in (Dunai, 2001) was applied only to the Holocene ( $<10$  kyr) samples using the paleoinclination record from the Waiau lake (Peng and King, 1992) and the paleopole position of (Ohno and Hamano, 1993).

At the latitude of Hawaii ( $20^\circ\text{N}$ ), this geomagnetic correction is not negligible. Indeed, it leads to a  $\sim 7\%$  lowering for the oldest sample, MK4, while it yields an increase of  $\sim 7\%$  for the youngest Mauna Loa flow. For the Etna flows, which are located at higher latitude ( $38^\circ\text{N}$ ), this magnetic field correction is less than 2% (Table III.4).

Site	Sample	Phase	$^3\text{He}_{\text{cosmo}}$ ( $10^6 \text{ at.g}^{-1}$ )	Lava flow age (ka)	Correction for altitude changes <sup>a</sup>	Correction for geomagnetic variations <sup>b</sup>	
						Stone	Dunai
Etna, Sicily	SI47	Olivine	$6.34 \pm 0.32$	$41 \pm 3$	0.98	1.02	$146 \pm 13$
	SI47	Cpx	$6.22 \pm 0.20$	$41 \pm 3$	0.98	1.02	$143 \pm 11$
	SI41	Olivine	$6.59 \pm 0.22$	$33 \pm 2$	0.99	1.02	$111 \pm 8$
	SI41	Cpx	$5.92 \pm 0.28$	$33 \pm 2$	0.99	1.02	$100 \pm 8$
Mauna Loa, Hawaii	ML1A	Olivine	$0.72 \pm 0.08$	$8.23 \pm 0.08$	1.01	0.93	$131 \pm 14$
	ML1B	Olivine	$0.84 \pm 0.08$	$8.23 \pm 0.08$	1.01	0.93	$157 \pm 16$
	ML1C	Olivine	$0.84 \pm 0.13$	$8.23 \pm 0.08$	1.01	0.93	$155 \pm 24$
<i>Weighted average</i>							$145 \pm 9$
Kapapala	ML5A	Olivine	$0.24 \pm 0.04$	$1.47 \pm 0.05$	1	0.93	$138 \pm 24$
							$139 \pm 24$
Mauna Kea, Hawaii	Waimea airport						
	MK4	Olivine	$27.93 \pm 0.76$	$149 \pm 23$	$1.16 \pm 0.03$	1.07	$118 \pm 19$
<i>Weighted average (olivines only)</i>							$128 \pm 5$
							$136 \pm 6$

Uncertainties are  $1\sigma$ .

<sup>a</sup> Relative correction applied on SLHL  $\text{P}_3$ . It is calculated integrating the spatial scaling factor over the exposure time, assuming a subsidence rate of  $2.6 \pm 0.4 \text{ mm.yr}^{-1}$  for Hawaii (Ludwig et al., 1991) and an uplift of  $1.2 \text{ mm.yr}^{-1}$  for Mt Etna (Monaco et al., 1997).

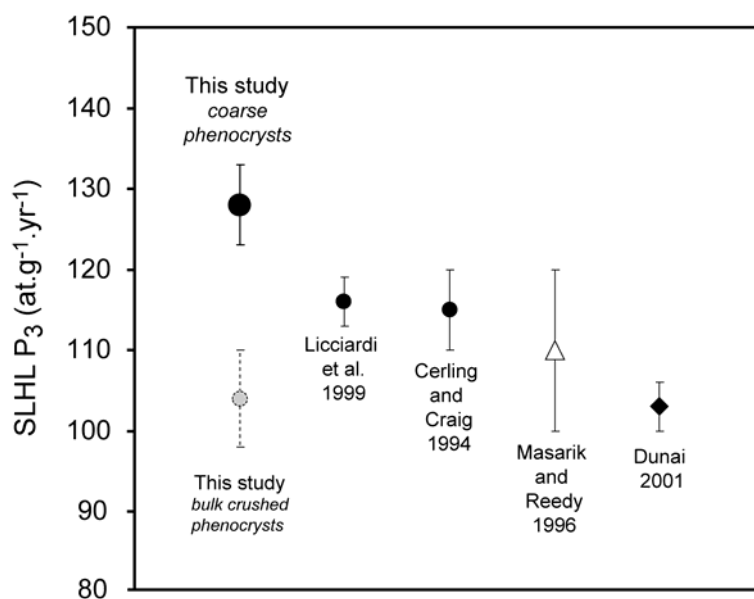
<sup>b</sup> Relative correction applied on SLHL  $\text{P}_3$ . It is calculated using the model of Dunai (Dunai, 2001), and the geomagnetic databases of (Carcaillet et al., 2004), (Yang et al., 2000) and (Ohno and Hamano, 1993).

**Table III.4 - Calculated Sea Level High Latitude  $^3\text{He}_c$  production rates (SLHL  $\text{P}_3$ )**

### 4.3.2 Results

The so-calculated SLHL  $P_3$  (Table III.4) range for olivines between  $111 \pm 8$  (SI41) and  $157 \pm 16$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  (ML1B) when scaled with the Stone (Stone, 2000) factor, and between  $120 \pm 8$  (SI41) and  $164 \pm 16$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  (ML1B) when adjusted with the Dunai (Dunai, 2000) factor. Total propagated uncertainties attached to these values are from 7 to 15 %. For the youngest flows ( $< 10$  ka), the main uncertainty contribution is due to the correction for magmatic  $^3\text{He}$ . In this case, the proportion of magmatic  $^3\text{He}$  may represent more than 50% of the total  $^3\text{He}$  extracted when melting the phenocrysts. On the contrary, the oldest samples (SI41, SI47, MK4) with high  $^3\text{He}_c$  concentrations ( $> 10^6$   $\text{at.g}^{-1}$ ) have a limited magmatic  $^3\text{He}$  contribution ( $< 10$  % of the total  $^3\text{He}$ ), leading to  $^3\text{He}_c$  uncertainties inferior to 5%. In this case, the main contribution to the SLHL  $P_3$  uncertainty is thus attached to the K-Ar dating.

As mentioned above, significant release of matrix-sited cosmogenic  $^3\text{He}$  during the crushing step causes an overestimate of the magmatic ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) ratio. Such an overestimate may lead to an underestimate of the cosmogenic  $^3\text{He}$  concentration (see equation (1)). However, as already mentioned above, given the low  $^3\text{He}_c$  content of these samples, this potential shift remains within  $1\sigma$  uncertainty.



**Fig. III.5. Compilation of SLHL  $^3\text{He}_c$  production rates**

The average production rate computed in this study is significantly higher (from 10 to 20%), outside  $1\sigma$  uncertainty than the existing reference rates. Black dots are rates calibrated from natural surfaces. Circles ● represent values scaled with the factor of Lal (Lal, 1991) or Stone (Stone, 2000). To allow comparison with the SLHL  $P_3$  computed from fusion of coarse phenocrysts, grey circle ● is calculated mixing data from both coarse and fine fractions. The value computed by (Dunai, 2001) ◆ is scaled with the Dunai (Dunai, 2000) factor and is obtained using the data of (Licciardi et al., 1999) and (Cerling and Craig, 1994) with the specific magnetic correction described in (Dunai, 2001). All these calibrated values have been obtained from olivines phenocrysts with composition ranging from Fo<sub>75</sub> to Fo<sub>85</sub>.

The white triangle △ represents the value yielded by the simulation of (Masarik and Reedy, 1996).

Weighing against individual relative uncertainties, the 7 surfaces sampled yield a mean SLHL  $P_3$  of  $128 \pm 5$  and  $136 \pm 6$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  scaled with the Stone (Stone, 2000) and Dunai (Dunai, 2000) factors, respectively. These weighed averages are calculated from the  $^3\text{He}_c$  concentrations measured in olivines ( $\text{Fo}_{75-85}$ ), clinopyroxenes being discarded in order to consider only a homogeneous phase. This new rate is between 10 and 20 % higher than the reference calibrated rates (Cerling and Craig, 1994), (Licciardi et al., 1999) and simulated rates (Masarik and Reedy, 1996) (Fig. III.5).

This observed discrepancy has probably not been generated by an inappropriate correction for geomagnetic field variability. Indeed, the use of a different recent database (such as e.g. (Guyodo and Valet, 1999)) or another correction model (such as e.g. (Pigati and Nathaniel, 2004)) would yield a mean production rate similar, within  $1\sigma$ , to the value proposed here.

The analytical protocol used for  $^3\text{He}_c$  analysis might be an alternative explanation for this discrepancy because most of the previous calibration studies used the standard routine, with preliminary crushing and subsequent melting of the bulk unsieved powder (Cerling and Craig, 1994), (Licciardi et al., 1999), (Dunai and Wijbrans, 2000). Assuming that the crushing apparatus used by other laboratories yielded  $^3\text{He}_c$  loss similar to those demonstrated here, melting without preliminary removal of the powder might have lowered the SLHL  $P_3$  estimates by 10-20 %. Moreover, re-measuring the  $^3\text{He}_c$  concentrations of uncrushed Etna phenocrysts (0.4-0.6 mm) (SI41 and SI47) yielded here concentrations up to ~20 % higher than those previously obtained with the standard method in (Blard et al., 2005). This shift can be explained by a simple  $^3\text{He}_c$  budget calculation, assuming that, as observed here, the finest fraction ( $< 140 \mu\text{m}$ ) is ~30 % in mass of the total sample and is itself affected by a 50 to 100 %  $^3\text{He}_c$  loss. Similarly, if the SLHL  $P_3$  presented here had been derived taking into account the  $^3\text{He}_c$  contents measured within both the fine and the coarse fractions, its value would have been ~20 % lower (Fig. III.5).

On the other hand, the Monte Carlo simulation model of (Masarik and Reedy, 1996) yields a SLHL  $P_3$  of  $\sim 112 \pm 10$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  for the olivines analyzed here (Table III.2). This model simulates the TCN production by galactic cosmic ray interaction with the target elements. For each element, the model requires as input accurate cross-sections values. However,  $^3\text{He}$  cross-sections are not precisely and accurately known for most of the targets (uncertainty  $> 10\%$ ), which may explain the discrepancy between the simulated rate and the empirical value of  $128 \pm 5$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  obtained here (Fig. III.5).

#### 4.4 Empirical atmospheric attenuation length estimate (from 2400 to 4000 m)

All samples from the altitude profile (*i.e.* ML14A,B, ML13, ML12A,B, ML10) belong to the same flow (Ainapo flow) and therefore have the same exposure history. The sampled surfaces are several km far from the  $^{14}\text{C}$  dating spots ( $\sim 1.5$  kyr), and their outbuilding to the so-dated flow is therefore not clear. These samples are thus not suited to calculate absolute production rates. Rather, this data set was collected in order to derive an empirical atmospheric attenuation length. As a first order simplification (Dunai, 2000), the relation linking the altitude,  $h$  ( $\text{g.cm}^{-2}$ ) and the measured  $^3\text{He}_c$  concentration ( $\text{at.g}^{-1}$ ) is:

$$^3\text{He}_c = P_0.t.e^{\frac{h}{\Lambda}} \quad (3)$$

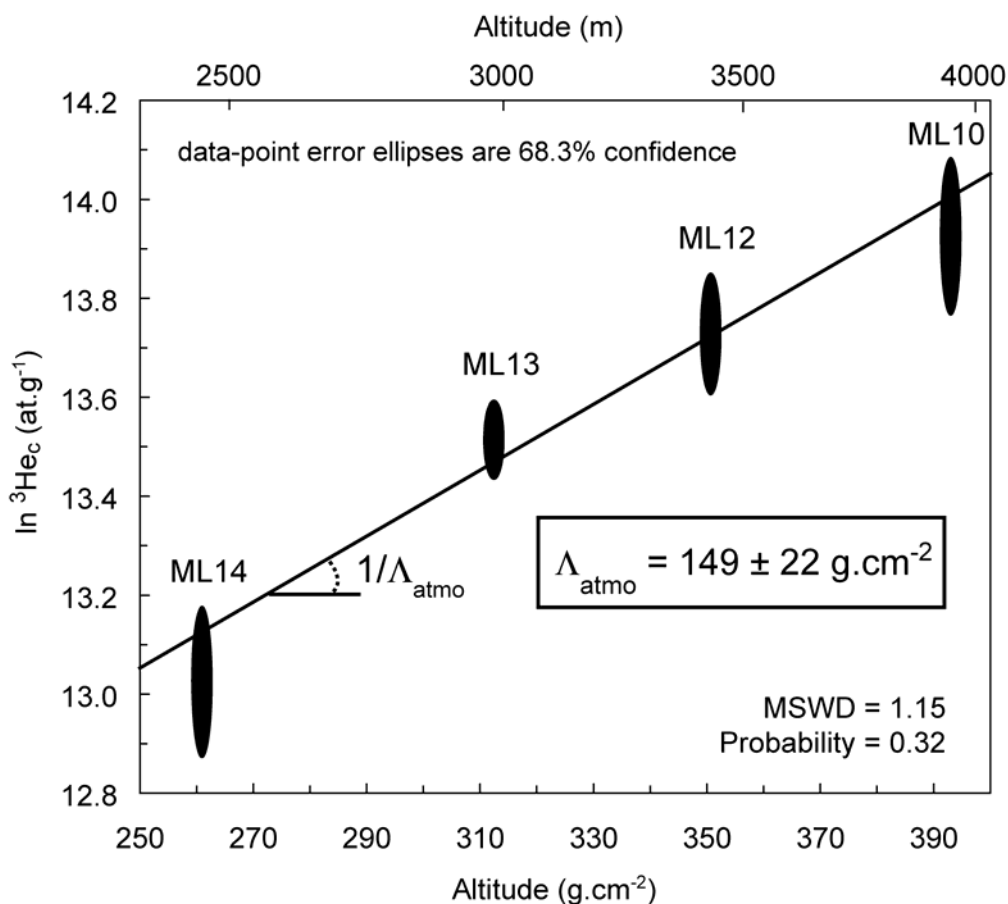
where  $P_0$  ( $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ) is the local sea level  $^3\text{He}_c$  production rate,  $t$  (yr) the exposure time, respectively, and  $\Lambda$  ( $\text{g.cm}^{-2}$ ) is the atmospheric attenuation length.

From equation (3), it is possible to derive:

$$\ln(^3\text{He}_c) = h \cdot \frac{1}{\Lambda} - \ln(P_0.t) \quad (4)$$

Without knowing  $P_0$  or  $t$ , plotting  $\ln(^3\text{He}_c)$  versus the altitude  $h$  therefore allows a straight line regression (Fig. III.6), whose slope is the inverse of the attenuation length. The data regression yields a value of  $149 \pm 22$   $\text{g.cm}^{-2}$  ( $1\sigma$ ) for  $\Lambda$ . This empirical value is in agreement with the attenuation length of  $149$   $\text{g.cm}^{-2}$  described by the Dunai (Dunai, 2000) model at  $19^\circ\text{N}$  latitude.

This  $\Lambda$  value of  $149 \pm 22$   $\text{g.cm}^{-2}$ , obtained from olivines exposed for  $\sim 1.5$  kyr between 2400 and 4000 m, is moreover not compatible with the overproduction observed in garnets above 3000 m by Gayer et al. (Gayer et al., 2004). This observation strongly suggests that the high altitude excess observed by (Gayer et al., 2004) is specific to the garnet phase itself. Further investigations thus remain necessary to understand the mechanism yielding to this excess observed in garnets and not in olivines.



**Fig. III.6. Empirical atmospheric attenuation length derived from the cosmogenic  $^3\text{He}$  concentrations measured on a single flow ( $\sim 1500$  yr) altitudinal profile (from 2400 to 4000 m).**

The standard atmosphere model of Lide (Lide, 1999) was used to convert the measured altitudes in meters to altitudes in  $\text{g.cm}^{-2}$ . Individual data were weighed by their uncertainties to regress the correlation line.

## 5 Conclusions

Analyzing separately the cosmogenic content on both fine ( $< 140 \mu\text{m}$ ) and coarse ( $0.14\text{-}1 \text{ mm}$ ) aliquots of the same exposed phenocrysts, the present study demonstrated that a significant amount of matrix-sited cosmogenic  $^3\text{He}$  may be released during the preliminary crushing step.

A suite of 5 well preserved flow surfaces from Mt Etna (Sicily,  $38^\circ\text{N}$ ), Mauna Loa (Hawaii,  $19^\circ\text{N}$ ) and Mauna Kea (Hawaii,  $20^\circ\text{N}$ ) volcanoes allowed new empirical SLHL  $P_3$  of  $128 \pm 5 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  to be calculated (value scaled with the Stone (Stone, 2000) polynomial). This

rate has been obtained measuring the cosmogenic  $^3\text{He}$  content of coarse ( $> 0.14$  mm) olivines ( $\text{Fo}_{80-85}$ ) grains, after removal of the powdered fraction. The 5 sampled flows were independently dated by  $^{14}\text{C}$  or K-Ar from  $1.47 \pm 0.05$  to  $149 \pm 23$  ka and ranged in elevation from sea level to 870 m.

Although the newly proposed  $128 \pm 5$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  production rate is unlikely to be affected by  $^3\text{He}_c$  loss, this rate is obtained from only two locations (Hawaii and Sicily), and, thus, new calibration studies remains necessary to check if previous estimates of SLHL  $P_3$  really require revision. Nevertheless, taking into account the problem of  $^3\text{He}$  release, by removal of the finest phenocrysts fraction ( $< 150$   $\mu\text{m}$ ), would certainly benefit the accuracy of further investigations.

The release of cosmogenic  $^3\text{He}$  during the preliminary crushing step might also affect the magmatic ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) ratio by overestimating its actual value, especially for samples with significant ( $> 100$  kyr) exposure. Consequently, evaluation of the non-cosmogenic helium composition should ideally be performed on shielded phenocrysts sampled on the same flow.

Finally, the altitudinal section sampled on a single *pahoehoe* flow ( $\sim 1.5$  kyr) allowed an empirical atmospheric attenuation length of  $149 \pm 22$   $\text{g.cm}^{-2}$  to be determined between 2400 and 4000 m for  $^3\text{He}_c$  in olivines at  $19^\circ\text{N}$  latitude.

### Acknowledgments

This work was mainly funded by the CNRS-INSU “Reliefs de la Terre” program and is a part of the PhD thesis completed by P.-H. Blard. Constructive reviews by Mark Kurz and Richard Carlson improved an earlier version of this manuscript. We would like to thank Scott Rowland for his welcome and his assistance in Hawaii. We are grateful to Tibor Dunai, Fin Stuart Jurgen Foeken and to the whole CRONUS-EU team for valuable discussions. Laurent Zimmermann and Bouchaïb Tibari are sincerely thanked for their technical assistance in the CRPG noble gases laboratory. Stéphane Moustier is also acknowledged for providing laser granulometry analyses at CEREGE. This is CRPG contribution 1815.

## **Chapitre IV**

### **Mesure du $^{10}\text{Be}$ in situ dans les phénocristaux maphiques: décontamination météorique et calibration des taux de production**

Ce chapitre est présenté en langue anglaise sous une forme autonome. Il a été soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta* mais a été rejeté sur la base d'un manque de données de  $^{10}\text{Be}$ . Il est actuellement en cours de remaniement et devrait notamment tirer bénéfice de nouvelles données de  $^{10}\text{Be}$  en cours d'acquisition au CEREGE.

Une partie de ce travail a été publiée sous une forme condensée dans une édition spéciale de la Geological Society of America ([Braucher et al., in press](#)).

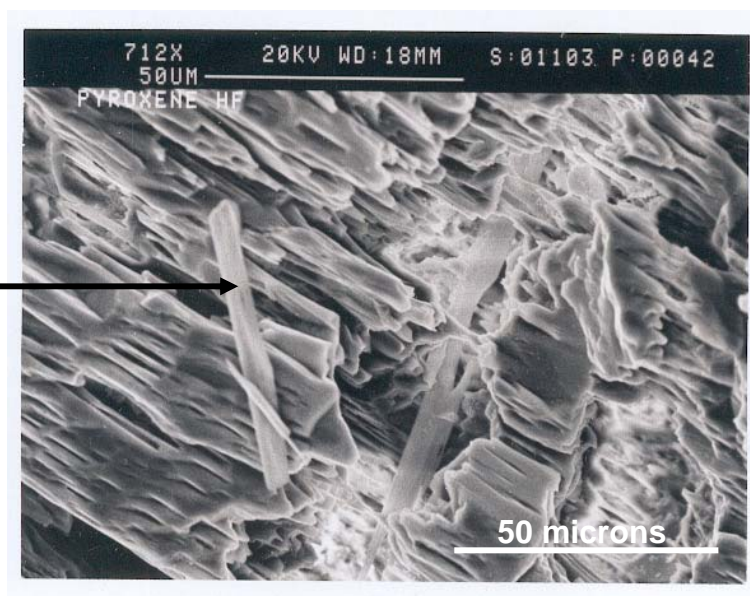


Contrairement aux systèmes  $^3\text{He}$ -olivine ou  $^{10}\text{Be}$ -quartz pour lesquels les protocoles analytiques sont relativement bien établis, la mesure du  $^{10}\text{Be}$  dans les minéraux maphiques en est encore à un stade préliminaire de développement. Or la capacité de mesurer un isotope radioactif, tel le  $^{10}\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 1.5 \text{ Ma}$ ), peut ouvrir la porte à d'importantes applications dans les environnements maphiques, telles la mesure d'âges d'enfouissement ou la détermination de taux d'érosion sur des surfaces datées indépendamment.

Une partie du travail de thèse a été consacrée au développement d'une méthode spécifique pour la mesure du  $^{10}\text{Be}$  dans les minéraux maphiques. Ces tests ont été effectués sur des olivines et des pyroxènes volcaniques provenant de coulées basaltiques du Mt Etna. Le Chap. IV en expose les résultats et les implications préliminaires et présente aussi les premiers taux de production empiriques pour le  $^{10}\text{Be}_c$  dans les clinopyroxènes, qui n'avaient jusqu'alors été évalués seulement par des simulations numériques (Masarik, 2002).

La mesure du  $^{10}\text{Be}$  *in situ* dans les échantillons terrestres doit faire face au problème de la contamination par le  $^{10}\text{Be}$  d'origine atmosphérique dont l'abondance peut dépasser de 2 à 3 ordres de grandeur la composante *in situ* (Monaghan et al., 1986). Ce béryllium véhiculé via les eaux météoriques d'altération peut s'adsorber à la surface des minéraux (Kohl and Nishiizumi, 1992) mais aussi être incorporé dans les minéraux d'altération néoformés (argiles, oxydes de fer,...) (Ivy-Ochs et al., 1998). C'est pour cette raison que le quartz, minéral difficilement altérable, s'est imposé depuis 20 ans comme la cible privilégiée des études géomorphologiques utilisant le  $^{10}\text{Be}$  *in situ*. La méthode de nettoyage utilisée en routine pour les échantillons de grains de quartz pur (0.2 à 0.5 mm) est une dissolution séquentielle des minéraux dans l'acide fluorhydrique (HF) (Brown et al., 1991). Des études préliminaires ont montré que cette méthode semble en revanche inefficace pour les pyroxènes (Ivy-Ochs et al., 1998). La raison évoquée est la présence de minéraux secondaires d'altération de taille micrométrique présents au cœur même des pyroxènes (Fig. IV.0), minéraux dont les plans de clivage favorisent l'altération.

Minéral  $\text{II}_{\text{aire}}$   
d'altération



**Fig. IV.0 – Image au microscope électronique à balayage d'un clinopyroxène altéré en conditions tropicales humides (Nelle Calédonie)**

Nous avons essayé d'apporter une solution à ce problème en procédant à un broyage préliminaire des clinopyroxènes à dessein d'optimiser la surface de réaction des zones contaminées. L'idée consiste à libérer le maximum de surfaces et de minéraux secondaires portant du  $^{10}\text{Be}$  atmosphérique et de les soumettre à un nettoyage par lixiviation dans une solution d'hydroxylamine et d'acide acétique (Bourles et al., 1989). Cette étape préliminaire a pour but de supprimer une partie du  $^{10}\text{Be}$  atmosphérique par libération de la composante adsorbée et dissolution des oxydes et argiles. La solution utilisée pour la lixiviation a aussi l'avantage de ne pas dissoudre inutilement la matrice minérale fraîche contenant la composante *in situ*. La libération du  $^{10}\text{Be}$  produit *in situ* est ensuite réalisée lors d'une deuxième phase par dissolution totale des minéraux avec HF. Les détails de ce protocole analytique sont décrits dans le §3.3 et présentés en Fig.IV.3.

Ces tests de dissolution séquentielle ont été réalisés sur un échantillon de clinopyroxènes provenant d'une coulée de l'Etna (SI27a) datée indépendamment par K-Ar. La concentration en  $^3\text{He}$  cosmogénique a également été mesurée dans cet échantillon. Les concentrations en  $^{10}\text{Be}$  mesurées sur les produits des dissolutions partielles s'alignent sur un plateau après environ 25% de dissolution et témoignent ainsi de l'efficacité de la méthode de décontamination (Fig. IV.4). Le même protocole de nettoyage a été appliqué à deux autres surfaces exposées SI41 et SI43 et pour lesquelles la concentration en  $^3\text{He}_c$  et l'âge K-Ar sont également connus.

Le problème de l'érosion potentielle de ces surfaces est solvable puisque l'on dispose de l'âge initial d'exposition (par datation K-Ar des coulées) et de la mesure du  $^3\text{He}_c$  (cf équations de production 1 et 2). Les concentrations de  $^{10}\text{Be}$  ainsi déterminées sur ces 3 surfaces ont donc pu être utilisées pour calculer un taux de production de référence de  $4.4 \pm 0.6$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  pour les clinopyroxènes (à 0 m et latitudes  $>60^\circ$ ). Cette valeur empirique est concordante avec les taux simulés par (Masarik, 2002), suggérant ainsi l'efficacité de la méthode de décontamination testée. Toutefois il faut garder à l'esprit que ce nouveau protocole chimique est peut être inefficace pour des échantillons ayant un degré d'altération beaucoup plus élevé. De nouveaux tests, dont certains sont en cours au CEREGE, doivent être mené avant de répondre à cette question.

## **In situ cosmogenic $^{10}\text{Be}$ in mafic phenocrysts: meteoric decontamination and production rate calibration**

Pierre-Henri Blard<sup>a,b</sup>, Didier Bourlès<sup>a</sup>, Régis Braucher<sup>a</sup>, Raphaël Pik<sup>b</sup>, Jérôme Lavé<sup>c</sup>,

Xavier Quidelleur<sup>d</sup>

(a) Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement, CEREGE, UMR 6635, Plateau de l'Arbois, Aix en Provence, France

(b) Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CRPG, CNRS-UPR 2300, Vandoeuvre-Lès-Nancy, France

(c) Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, LGCA, UMR 5025, Maison des Géosciences, Grenoble, France

(d) Laboratoire de Géochronologie UPS-IPGP, UMR 8148 et 7577, Université Paris Sud, Orsay, France

## Abstract

Quantitative geomorphologic studies using cosmogenic nuclides in olivines and clinopyroxenes phenocrysts have been up to now restricted to the  $^3\text{He}$  and  $^{21}\text{Ne}$  stable isotopes. To decipher complex exposure histories, the use of a radioactive nuclide is nevertheless required. In this way,  $^{10}\text{Be}$  is particularly well-suited because of its 1.5 Myr half-life, which theoretically allows burial events to be dated over several Myr. However, difficulties in decontaminating the abundant meteoric components have to be overcome for the usually weathered mafic phenocrysts. This study thus developed a specific decontamination procedure based on preliminary crushing followed by several chemical leaching steps. The proposed treatment was tested on clinopyroxenes from K-Ar dated Quaternary basaltic flows of Etna volcano (Sicily,  $38^\circ\text{N}$ ). Coupled measurements of cosmogenic  $^3\text{He}$  in the same samples allowed potential erosion of the sampled surfaces to be assessed. When plotted vs. the mass of dissolved minerals, the  $^{10}\text{Be}$  concentrations reached a plateau within analytical uncertainties, strongly suggesting that the meteoric  $^{10}\text{Be}$  contamination was removed from the tested sample. The cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  and  $^3\text{He}$  data from the sampled Etna flows, whose K-Ar ages range from  $33\pm 2$  to  $20\pm 1$  ka, moreover yielded a mean  $^{10}\text{Be}$  production rate of  $4.4\pm 0.6 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  for clinopyroxenes at sea level high latitude. This value is consistent with theoretical simulated production rates and thus also demonstrates the efficiency of the developed treatment.

*Keywords:* in situ, cosmogenic,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^3\text{He}$ , clinopyroxene, olivine, weathering, decontamination, production rate, K-Ar dating, basalt, Etna volcano.

# 1 Introduction

Cosmogenic nuclides produced in terrestrial rocks provide an efficient way to quantify Earth surface processes such as landscape evolution, glacial retreat or tectonic activity (see review in (Gosse and Phillips, 2001)). To be reliably interpreted, in situ produced cosmogenic nuclide concentrations must nevertheless be measured within specific pure mineral phases, because: (i) the nuclides production rates, which depend on the major elements composition, vary from a mineral to another (Masarik and Reedy, 1995), and (ii) the crystalline structure governs the capacity of the mineral phase to retain the produced cosmogenic nuclides, as well as the mineral ability to be decontaminated from the atmospheric component (when it exists) (Brown et al., 1991).

Up to now, these considerations have restricted the use of in situ cosmogenic nuclides to the following systems:

- i)  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  and  $^{21}\text{Ne}$  in quartz (e.g. (Brown et al., 1991), (Staudacher and Allegre, 1991)),
- ii)  $^3\text{He}$  and  $^{21}\text{Ne}$  in olivines and clinopyroxenes (e.g. (Kurz, 1986), (Marti and Craig, 1987)),
- iii)  $^{36}\text{Cl}$  in calcite and Ca/K-rich rocks (e.g. (Stone et al., 1996)).

Since the investigated geological environment does not always present the suited minerals, extending the ability to measure cosmogenic nuclides in several phases is thus a major issue for geomorphologic applications. Furthermore, measuring couples of cosmogenic nuclides with different half-lives in the same mineral phase allows complex exposure histories (e.g. (Lal, 1991)) to be deciphered. For example, in quartz-rich environments, this can be done measuring both  $^{10}\text{Be}$  ( $T_{1/2}=1.5$  Myr) and  $^{26}\text{Al}$  ( $T_{1/2}=0.73$  Myr) in the same quartz samples. Consequently, developing the capacity to measure in situ produced  $^{10}\text{Be}$  in olivines or clinopyroxenes samples might have important implications on the characterization and dating of burial events over several Myr in mafic environments.

The major limitation for in situ  $^{10}\text{Be}$  measurement is the complete removal of the atmospheric contamination from the studied mineral phase (Brown et al., 1991). Indeed, cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  is also produced in the atmosphere through cosmic ray particle reactions with atmospheric  $^{14}\text{N}$  and  $^{16}\text{O}$ , the average flux of atmospheric  $^{10}\text{Be}$  being orders of

magnitude higher than the integrated rate of in situ  $^{10}\text{Be}$  produced in  $1\text{cm}^2$  of surficial rock (Monaghan et al., 1986). Atmospheric  $^{10}\text{Be}$  may then be incorporated into weathered mineral zones via superficial circulations of meteoric waters. Reliable measurements of the in situ produced  $^{10}\text{Be}$  concentration within weathered minerals thus require an efficient procedure to clean away this meteoric  $^{10}\text{Be}$  component. For quartz, chemical treatment based on hydrofluoric acid (HF) step dissolutions was demonstrated to be an efficient process to remove this undesirable meteoric  $^{10}\text{Be}$  (Brown et al., 1991). This step-dissolution method showed potential efficiency to decontaminate olivines (Nishiizumi et al., 1990), (Shimaoka et al., 2002) but appeared to be unsuitable for clinopyroxenes (Ivy-Ochs et al., 1998).

In order to extend the use of in situ cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  to low-resistance minerals, such as clinopyroxenes, an original decontamination procedure was developed here. This treatment was tested on variously altered clinopyroxenes from surficial samples of exposed Quaternary lava flows of Etna volcano (Sicily,  $38^\circ\text{N}$ ). The  $^{10}\text{Be}$  measurements are combined with independent cosmogenic  $^3\text{He}$  determination and K-Ar dating (data from (Blard et al., 2005)) of the flows to constrain potential erosion of the sampled surfaces and to crosscheck the procedure efficiency. As a result of the procedure validation, empirical  $^{10}\text{Be}$  production rates in clinopyroxenes were finally calculated and compared to simulated values (Masarik, 2002).

## 2 Geological setting and samples

### 2.1 Geological setting

Mount Etna (Sicily,  $38^\circ\text{N}$ ) has several characteristics that make it favorable to test the reliability of in situ cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  ( $^{10}\text{Be}_c$ ) measurement in clinopyroxenes. This volcano has continuously emitted alkali trachybasalts (Etnaites) from 200 ka until today (Tanguy, 1978), (Chester et al., 1985), (Gillot et al., 1994). Due to their specific primordial argon component characterized by an atmospheric  $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  ratio, these trachybasalts are well-suited for accurate K-Ar dating (Gillot et al., 1994). Furthermore, most of the Etnaites are sufficiently rich in clinopyroxenes phenocrysts (from 2 to 4% in mass) to extract enough amount of pure minerals to precisely measure the in situ  $^{10}\text{Be}$  component. In situ cosmogenic  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}_c$ ) can also be measured with low analytical uncertainty ( $1\sigma < 5\%$ ) in clinopyroxenes (e.g. (Ackert et al., 2003)).  $^3\text{He}_c$  production rate is moreover well-constrained in this mineral phase, strongly assessed by the good agreement between simulated (Masarik and Reedy, 1996) and empirical calibrated values (Cerling and Craig, 1994), (Licciardi et al., 1999),

(Dunai and Wijbrans, 2000). Therefore, Etnaites are well-suited for production rates cross-calibration through coupled measurements of cosmogenic  $^3\text{He}$  and  $^{10}\text{Be}$  in the same mineral phase and K-Ar dating.

The samples used in this study belong to the frame of a most extensive work dedicated to the development of an “absolute” paleoaltimeter based on the production of cosmogenic nuclides (Blard et al., 2005). Two different geomorphologic settings have thus been considered (Table IV.1 and Fig. IV.1):

- i) Two samples were collected on the surface of an unshielded flow, namely the pahoehoe Nave flow on the western flank of Etna volcano (SI41 at 820m and SI27a at 1195 m), at the top of plurimetric tumuli to avoid eroded surfaces. Pahoehoe surfaces, which permit qualitative evaluation of erosion and weathering, were preferred to aa features.
- ii) The paleosurface of a lava flow that had been exposed before shielding by the emplacement of an overlying flow. The past-exposed sample, SI43, was collected at 2070 m, on the southern cliff of Valle del Bove.

The sampled basalt surfaces (SI27a, SI41, SI43) present various degrees of phenocrysts alteration (i.e. partial oxidation, zeolitisation) and are thus suited to test the efficiency of the decontamination procedure on phenocrysts exposed to variable weathering intensity.

For all these exposed surficial samples, the  $^3\text{He}_c$  abundances had been previously measured in both olivines and clinopyroxenes (Blard et al., 2005). Table IV.1 presents the  $^3\text{He}_c$  data for the samples studied here.



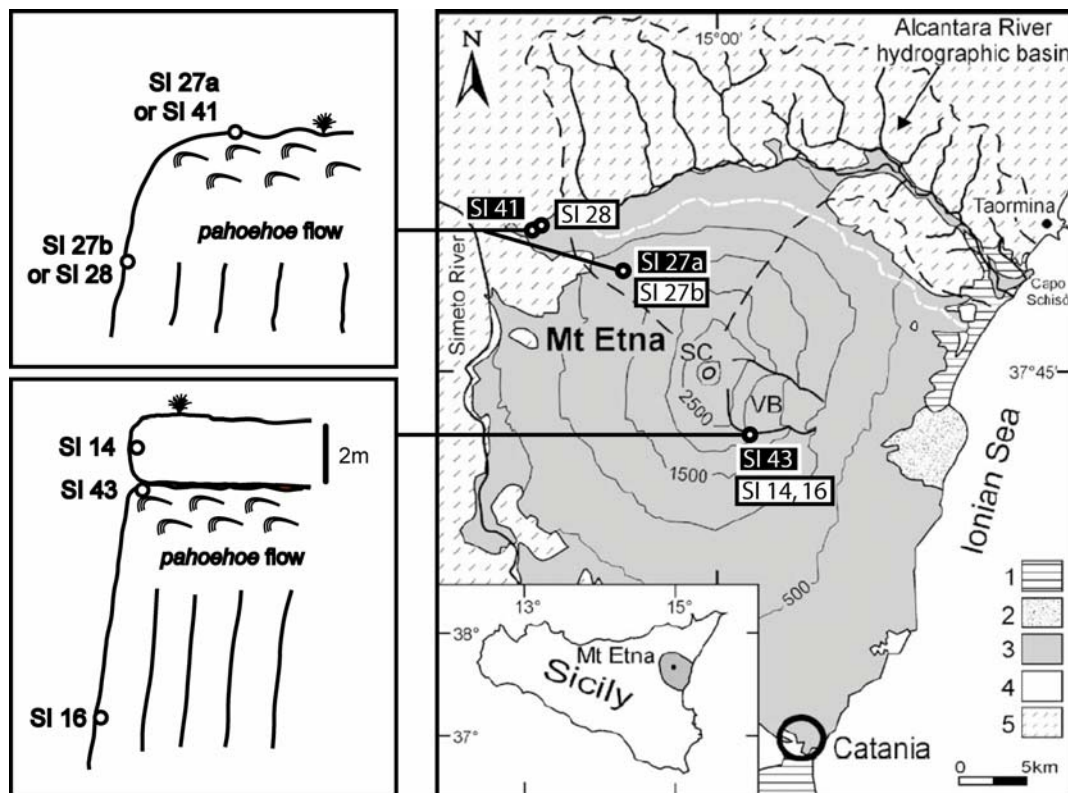
Sample	Altitude (m)	Latitude (N)	Longitude (E)	Description	Sampling depth ( $\text{g.cm}^{-2}$ ) <sup>a</sup>	K-Ar age/exposure duration (kyr $\pm 1\sigma$ )	$^3\text{He}_c$ <sup>b</sup> ( $10^6$ at.g <sup>-1</sup> $\pm 1\sigma$ )	$^3\text{He}_c$ exposure age (kyr $\pm 1\sigma$ ) <sup>c</sup>
<b>Nave flow (top)</b>								
SI 27b	1195	37° 49' 39	14° 54' 96	Pahoehoe flow	K-Ar dating	32 $\pm$ 4	-	-
SI 27a	1195	37° 49' 39	14° 54' 96	Cords potentially eroded	0-13	32 $\pm$ 4	6.25 $\pm$ 0.19	24 $\pm$ 3
<b>Nave flow</b>								
SI 28	860	37° 51' 60	14° 51' 17	True column basalt	K-Ar dating	33 $\pm$ 2	-	-
SI 41	820	37° 50' 91	14° 50' 10	Cords	0-38	33 $\pm$ 2	6.15 $\pm$ 0.19	32 $\pm$ 3
<b>Piano Della Lepre</b>								
SI 14	2070	37° 42' 57	15° 1' 55	Overlying flow - true column	K-Ar dating	10 $\pm$ 3	-	-
SI 16	2070	37° 42' 57	15° 1' 55	Underlying flow - true column	K-Ar dating	20 $\pm$ 1	-	-
SI 43	2070	37° 42' 57	15° 1' 55	Cords of the underlying flow	0-38	10 $\pm$ 3	5.12 $\pm$ 0.22	11 $\pm$ 1

(a) Vesicles-rich basalt density is  $2.5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

(b) Concentrations corrected from sampling depth assuming an attenuation length of  $150 \text{ g.cm}^{-2}$  in basalt (Gosse and Phillips, 2001). For SI43, the post exposition through the overlying flow is less than 2% of the measured  $^3\text{He}_c$ .

(c) Cosmogenic exposure durations are deduced from the  $^3\text{He}_c$  data using  $\text{P}_3$  of  $108 \pm 10 \text{ at.g}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$  (Masarik and Reedy, 1996) scaled with the (Stone, 2000) factors.

**Table IV.1. Samples description and locations - K-Ar and  $^3\text{He}_c$  data from (Blard et al., 2005).**



**Fig. IV.1. Location and geomorphologic setting of the sampled lava flows (modified from (Branca, 2003)).** (1) Recent coastal alluvial deposits; (2) Holocene volcanoclastic deposit (Chiancone); (3) Etnean volcanics (Middle Pleistocene–Holocene); (4) Quaternary sediments; (5) Apenninic–Maghrebain Chain. SC=summit craters; VB=Valle del Bove.

SI27a and SI41 were collected on unshielded pahoehoe flows. K-Ar dating is performed on the same flows, on SI27b and SI28 samples.

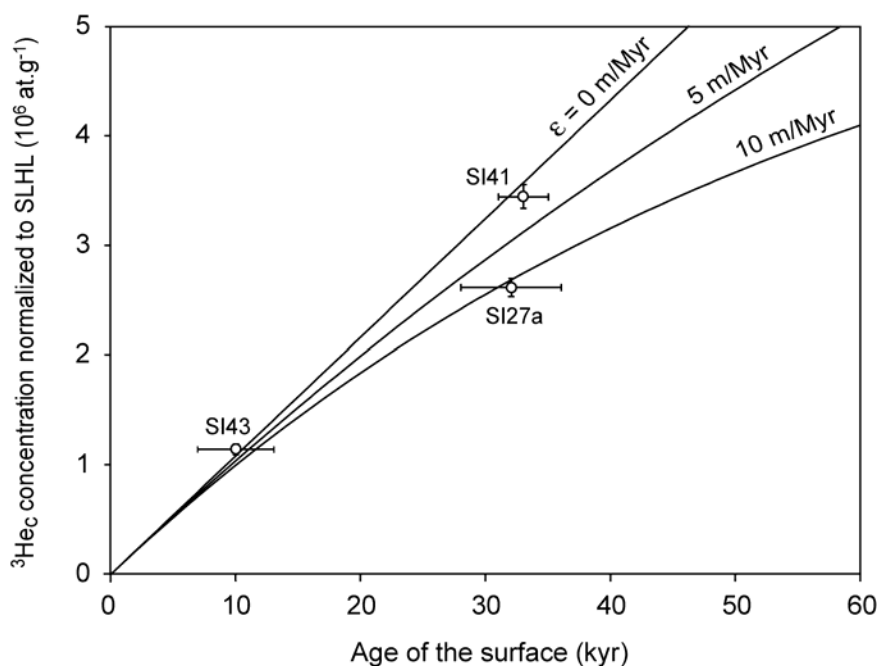
SI43 was sampled at the top of a shielded flow for which the “fossil” exposure duration is independently evaluated through K-Ar dating of both the underlying (SI16) and the overlying flow (SI14).

## 2.2 Lava flows ages

Exposure durations were independently constrained by absolute K-Ar dating of the flow eruptions. K-Ar dating required to collect unweathered samples in the flows cores, at less than 20 m from the surface sites for Nave top (SI27b) and Piano Della Lepre (SI14 and SI16). The Nave bottom sample, SI28, was collected at several hundred meters from its surface counterpart, SI41 (Fig. IV.1). Samples preparation and K-Ar measurement followed the modified procedure of (Cassignol and Gillot, 1982), as described in (Quidelleur et al., 2003). K-Ar results are precisely described in (Blard et al., 2005) and are summarized in Table IV.1.

The K-Ar dating performed on the two Nave flow sites yielded concordant ages of  $33 \pm 2$  and  $32 \pm 4$  ka. At the Piano Della Lepre site, K-Ar ages of the underlying ( $20 \pm 1$  ka) and overlying ( $10 \pm 3$  ka) flows allowed a past exposure duration of  $10 \pm 3$  kyr to be inferred for the SI43 paleosurface.

The cosmic ray exposure ages presented in Table IV.1 are computed from the  $^3\text{He}_c$  concentrations using a Sea Level High Latitude (SLHL)  $^3\text{He}_c$  production rate of  $108 \pm 10$  at.g $^{-1}$ .yr $^{-1}$  (Masarik and Reedy, 1996), scaled at the respective sampling locations according to the (Stone, 2000) factor. For samples SI41 (Nave bottom) and SI43 (Piano Della Lepre),  $^3\text{He}_c$ -derived exposure durations are in agreement with the K-Ar ages. For these two samples, local erosion has therefore been minimal to allow the preservation of the primary flow surfaces. The  $24 \pm 3$  ka exposure age calculated from the  $^3\text{He}_c$  measured in SI27a (Nave top) is significantly lower than the  $32 \pm 4$  K-Ar age of this flow, suggesting that the surface may have suffered a mean erosion of  $11 \pm 3$  m.My $^{-1}$  (Fig. IV.2).



**Fig. IV.2. Surficial  $^3\text{He}_c$  concentrations vs ages of the surfaces**

$^3\text{He}_c$  and K-Ar ages data are plotted for SI27a, SI41 and SI43 (Table IV.1). To be plotted on the same graph, the measured  $^3\text{He}_c$  concentrations are normalized to equivalent sea level high latitude concentrations applying the (Stone, 2000) factor. SI41 and SI43 may fit with the no-erosion curve, while SI27a has more likely been affected by a mean erosion of  $11 \pm 3$  m.My $^{-1}$ . Calculations are performed with an attenuation length of  $150 \text{ g.cm}^{-2}$  and a basalt density of  $2.5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

## 3 Methods

### 3.1 *Minerals extraction*

Basalt samples from Etna were crushed and sieved, the 0.6-1 mm fraction being processed. Extraction of mafic phenocrysts from the basaltic groundmass was performed by magnetic separation and density partition in heavy liquids. Since olivines and clinopyroxenes have close densities ( $\sim 3.3 \text{ g.cm}^{-3}$ ) and magnetic susceptibilities, handpicking under binocular microscope improved the separation of both species. Aliquots of  $\sim 20\text{g}$  of  $>95\%$ -pure clinopyroxenes ( $<5\%$  olivines) were isolated for  $^{10}\text{Be}_c$  measurement.

Reactions involved in cosmogenic nuclide production depend on the major elements composition of the studied minerals (e.g. [\(Lal, 1991\)](#), [\(Masarik and Reedy, 1995\)](#)). The mean chemical compositions of the samples were therefore measured in aliquots of  $\sim 10$  clinopyroxenes using electron microprobe (Table IV.2). The analyzed phenocrysts are diopsides with homogeneous compositions.

Sample	Mg	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	K	Ca	Al	Na	Si	O	Modeled $^{10}\text{Be}$ production rate <sup>a</sup> (at.g <sup>-1</sup> .yr <sup>-1</sup> )
Elemental production rate <sup>a</sup> (at.g <sup>-1</sup> .yr <sup>-1</sup> )	1.74			0.35				0	1.03		0.89	9.82	
Nave (top) cpx diopside SI27a	8.08	1.07	0.01	0.15	6.73	0.02	0.01	15.34	2.79	0.47	22.69	42.63	4.58
Nave (bottom) cpx diopside SI41	9.43	0.84	0.01	0.17	8.11	0.03	0.01	13.77	2.34	0.42	22.44	42.43	4.58
Piano Della Lepre cpx SI43	8.55	0.87	0.02	0.16	6.71	0.02	0.01	15.06	2.37	0.47	23.05	42.72	4.60

(a) From (Masarik, 2002).

Table IV.2. Major elements composition (weight %) and theoretical simulated SLHL  $^{10}\text{Be}$  production rates.

### 3.2 $^{10}\text{Be}$ decontamination

In the case of quartz, the atmospheric  $^{10}\text{Be}$  is generally adsorbed on the minerals surface. But meteoric  $^{10}\text{Be}$  can also be hosted both into mineral overgrowth (Friedmann and Weed, 1987) and into secondary clay minerals and oxides (Wedepohl, 1974), (Kabata-Pendias and Pendias, 1992). Decontamination has thus to face a specific drawback linked to the clinopyroxenes crystallographic structure. Indeed, meteoric weathering does not only affect the pyroxenes surfaces, but also the abundant weak zones of this mineral (Schott et Berner, 1985), (Noack et al., 1993). The study of (Ivy-Ochs et al., 1998) highlighted that sequential dissolution with HF of monomineralic grains (0.2-0.5 mm) was unable to efficiently remove the contamination. The authors interpreted this result as a proof of the meteoric  $^{10}\text{Be}$  accumulation within the grains, most likely in micrometric locked pits where weathering generates clay formation. As a consequence, the proposed cleaning method aims to overcome this difficulty through a preliminary crushing step maximizing the release of the contaminated zones. Then, the first cleaning step goals are both to remove the  $^{10}\text{Be}$  contamination through hydrolysis of the secondary minerals while avoiding dissolution of the fresh material hosting the in situ component. The last crucial steps consist in releasing the in situ  $^{10}\text{Be}$  cosmogenic component through stepwise dissolution in HF of the remaining clinopyroxene powder.

### 3.3 Cleaning procedure description

The procedure detailed below is also summarized on Fig. IV.3.

0.6-1 mm clinopyroxenes are first crushed in an agate mortar and sieved to remove the fraction greater than 80  $\mu\text{m}$ . To optimize the meteoric  $^{10}\text{Be}$  removal without dissolving fresh material, resulting powder is then leached at  $95\pm 5^\circ\text{C}$  during 10h in a 0.04 M solution of hydroxylammonium-chloride ( $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ ) in 25% acetic acid. This solution dissolves metallic oxides (Bourles et al., 1989) and allows the grain-adsorbed  $^{10}\text{Be}$  to be released in the aqueous phase. After centrifugation, the leachate solution is poured into a Teflon bottle as well as the three rinses performed using the same leaching solution. The remaining solid phase is oven-dried (6h at  $100^\circ\text{C}$ ) and precisely weighted ( $\pm 1$  mg) to determine the mass of material eliminated by the leaching step.

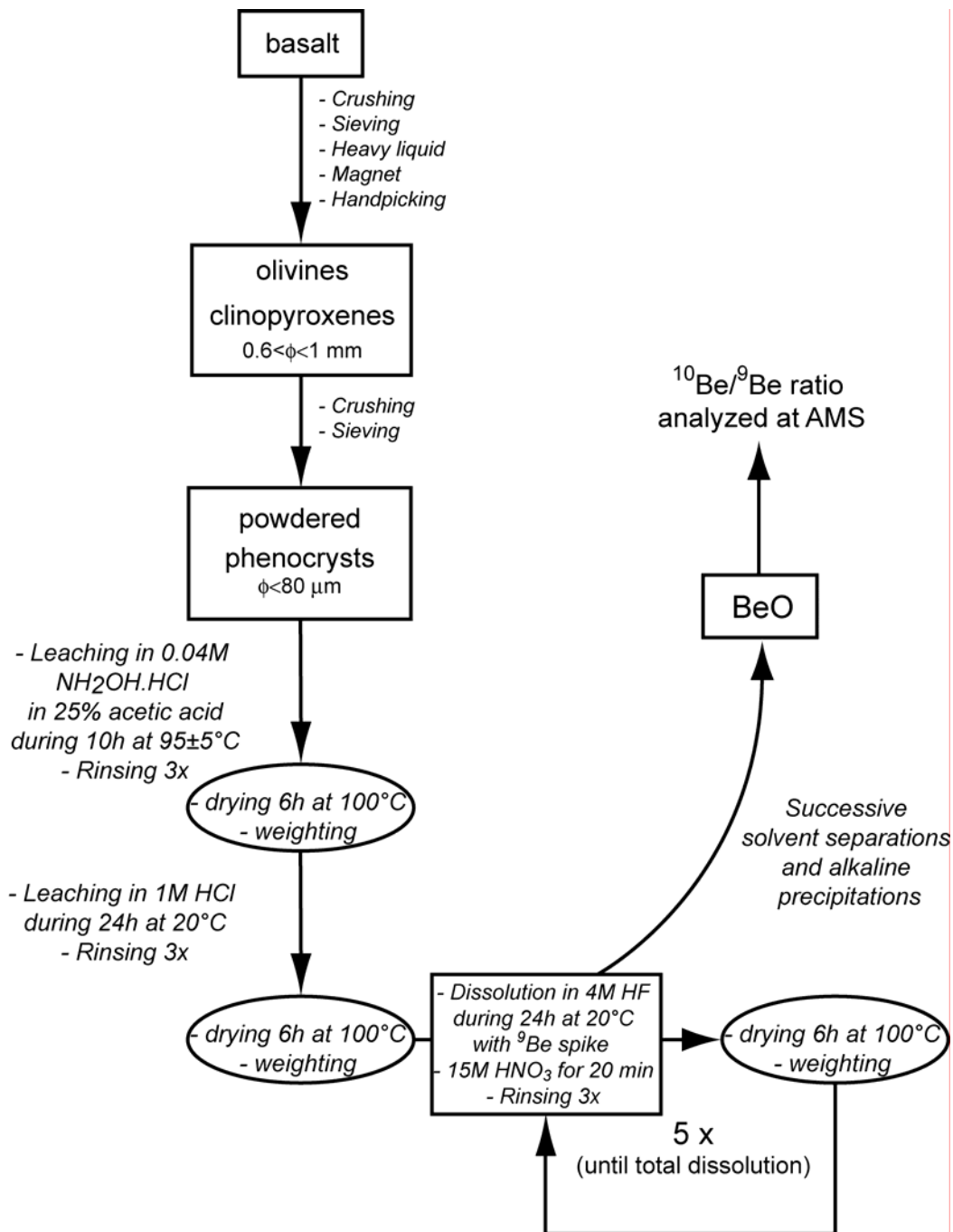
Powder is next laden within a 60 mL Teflon jar containing 25 mL of a 1M HCl solution and shaken for 24h at  $20^\circ\text{C}$ . After separation of the supernatant by centrifugation, the

remaining solid phase is rinsed three times with ultrapure deionized water that is added to the supernatant.

Oven-dried and weighted, the remaining powder-sample undergoes five sequential dissolutions using 4M hydrofluoric acid in a 60 mL Teflon jar shaken during 24h at 20°C. After reaction, ~10 mL of concentrated 15M nitric acid are added to dissolve co-precipitated fluorides ( $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ) that could not only host a part of the liberated in situ-produced  $^{10}\text{Be}$ , but also generate a supplementary solid phase difficult to separate from the undissolved powder. After each sequential dissolution, the acid floating is extracted, the solid phase is rinsed three times using ultra pure water that is added to the supernatant, and the remaining powder-sample is dried and weighted. All the solutions had been spiked, before reacting, with 300  $\mu\text{L}$  of a  $1.10^{-3} \text{ g.g}^{-1} \text{ } ^9\text{Be}$  Merck solution for  $^{10}\text{Be}$  measurement.

The observed mean value of  $0.48 \pm 0.14 \text{ g}$  of clinopyroxenes dissolved per mL of concentrated (48%) HF added is consistent with the stoichiometric value of  $\sim 0.5 \text{ g.mL}^{-1}$ , suggesting that the dissolving reactions are close to completion.

The iron released by the mafic phenocrysts dissolution is extracted from the aqueous phase using diisopropylether in 8M HCl. Beryllium is then purified and isolated by successive solvent separations and alkaline precipitations (Bourles et al., 1989).  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  ratios were measured by accelerator mass spectrometry (AMS) at the Tandetron facility of Gif-sur-Yvette (France). Measured ratios were calibrated directly against the National Institute of Standards and Technology (NIST) standard reference material SRM 4325 using its certified  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  ratio of  $26.8 \pm 1.4 \times 10^{-12}$ . Associated  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  blank value was  $4.89 \pm 2.83 \times 10^{-15}$ .



**Fig. IV.3. Schematic representation of the atmospheric decontamination procedure developed for *in situ* cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  measurement in mafic phenocrysts**

## 4 Results

Table IV.3 presents the  $^{10}\text{Be}$  concentrations measured in the solutions obtained along the cleaning procedure of SI27a and in the last HF dissolving step for all the samples. Uncertainties, reported as  $1\sigma$ , on the  $^{10}\text{Be}$  concentrations take into account counting statistics,



observed external reproducibility of the AMS ( $1\sigma=3\%$ ) and blank correction. The evolution of the  $^{10}\text{Be}$  concentration as a function of dissolved mass percentage is plotted on Fig. IV.4 for the SI27a sample. The measured  $^3\text{He}_c$  concentration allows a theoretical in situ  $^{10}\text{Be}$  abundance of  $2.54\pm0.08\times10^5 \text{ at.g}^{-1}$  to be computed for these SI27a clinopyroxenes (see Fig. IV.4 caption for details). This value may be used to assess the efficiency of the cleaning procedure:

The preliminary leaching step performed on SI27a yields a  $^{10}\text{Be}$  concentration of  $7.24\pm0.54\times10^7 \text{ at.g}^{-1}$ . This is two orders of magnitude higher than the theoretical in situ level, evidencing a contamination by atmospherically produced  $^{10}\text{Be}$ . Such high concentration is moreover comparable with concentrations of meteoric  $^{10}\text{Be}$  measured on soil surfaces in temperate latitudes (Brown et al., 1988). This first leaching step thus removed a significant part of the meteoric contamination from the crushed clinopyroxenes. The solution resulting from the second cleaning step performed in 1M HCl has a lower concentration of  $4.8\pm0.7\times10^6 \text{ at.g}^{-1}$ , which is nevertheless greater than the theoretical in situ produced concentration. This attests to the solubilisation of atmospheric  $^{10}\text{Be}$  through dissolution of remaining secondary minerals (oxides, clays) by HCl.

The three analyzed HF dissolution steps agree within  $1\sigma$  and have  $^{10}\text{Be}$  abundances averaging (weighed mean  $\pm 1\sigma$ )  $2.47\pm0.38\times10^5 \text{ at.g}^{-1}$ . Such a leveling off is the first necessary condition to validate the decontamination. These plateau concentrations furthermore agree within uncertainties with the  $2.54\pm0.08\times10^5 \text{ at.g}^{-1}$  theoretical  $^{10}\text{Be}_c$  value calculated from  $^3\text{He}_c$  data. Such an agreement strongly suggests that the atmospheric contamination was efficiently cleaned away and that the reached concentrations represent the in situ produced  $^{10}\text{Be}$ .

Only the last HF dissolution steps were consequently measured for the samples SI41 and SI43 (Table IV.3), assuming that the tested chemical cleaning procedure is efficient to unravel the in situ produced  $^{10}\text{Be}$ .

Sample	Chemical treatment	Mass dissolved (g)	$^{10}\text{Be}$ concentration ( $10^5 \pm 1\sigma \text{ at.g}^{-1}$ )	Calculated from $^{10}\text{Be}$ data	SLHL $\text{P}_{10}$ ( $\text{at.g}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1} \pm 1\sigma$ ) <sup>a</sup>	Simulated value
Assuming $\varepsilon=0$ $\varepsilon$ computed from m. Myr <sup>-1</sup> \$ $^3\text{He}_c$ data $\varepsilon$						
Initial mass = 19.48						
<b>Nave flow (top) cpx</b>						
SI27a	Leaching	0.77	724 $\pm$ 54			
SI27a	Dissolution in 1M HCl	0.99	48 $\pm$ 7			
SI27a	Dissolution in 4M HF	2.49	Low current			
SI27a	Dissolution in 4M HF	2.02	3.00 $\pm$ 0.72			
SI27a	Dissolution in 4M HF	4.29	Low current			
SI27a	Dissolution in 4M HF	3.93	1.78 $\pm$ 0.64			
SI27a	Dissolution in 4M HF	4.99	2.88 $\pm$ 0.76			
<b>Weighted mean <math>\pm 1\sigma</math></b>	<b>3 HF dissolutions</b>		<b>2.47 <math>\pm</math> 0.38</b>	<b>3.39 <math>\pm</math> 0.67</b>	<b>4.48 <math>\pm</math> 1.00</b>	<b>4.58</b>
<b>Nave flow (bottom) cpx</b>						
SI41	Last HF dissolution	3.78	1.86 $\pm$ 0.84	<b>3.62 <math>\pm</math> 1.65</b>	<b>3.74 <math>\pm</math> 1.74</b>	<b>4.58</b>
<b>Piano Della Lepre cpx</b>						
SI43	Last HF dissolution	3.03	1.15 $\pm$ 0.31	<b>2.83 <math>\pm</math> 1.16</b>	<b>2.67 <math>\pm</math> 1.13</b>	<b>4.6</b>
<b>Weighted mean <math>\pm 1\sigma</math></b>				<b>3.3 <math>\pm</math> 0.6</b>	<b>3.7 <math>\pm</math> 0.7</b>	<b>4.6 <math>\pm</math> 0.5</b>

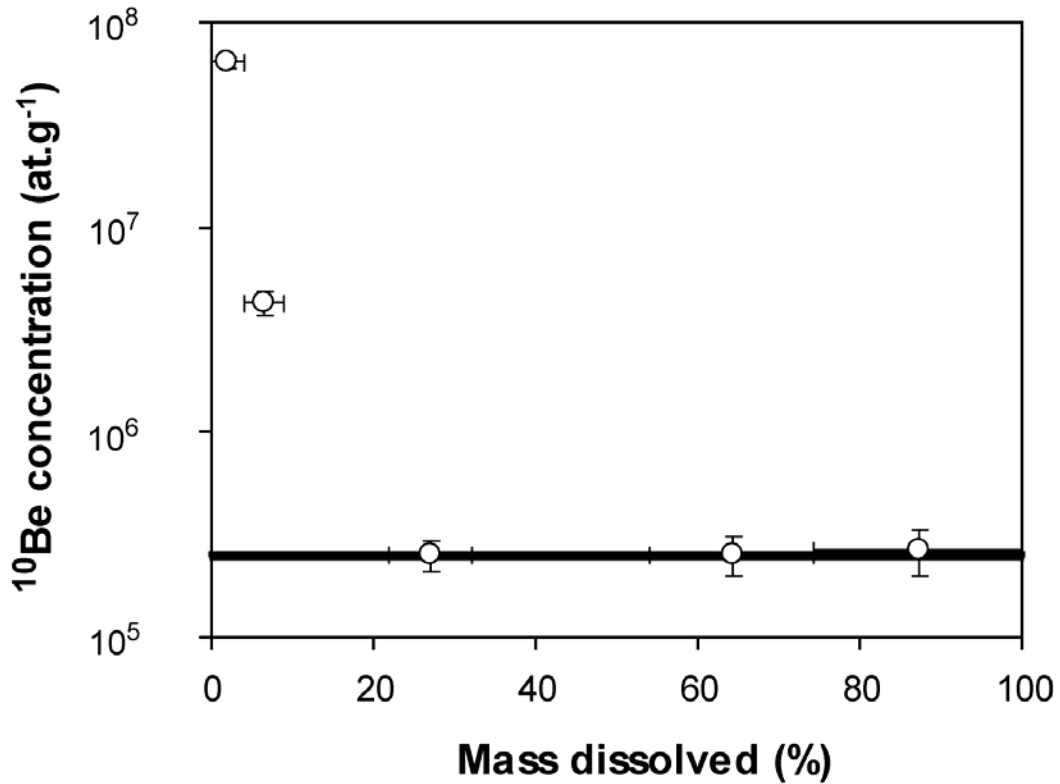
(a)  $^{10}\text{Be}$  concentration are first corrected from sampling depth. Calculated  $\text{P}_{10}$  is scaled to sea level high latitude using the (Stone, 2000) factor.

(b) From (Masarik, 2002) (see Table IV.2).

(\$) Calculated from K-Ar data using equation (1) (see text § 5.1).

(€) Calculated from K-Ar and  $^3\text{He}_c$  data combining equations (1) and (2) (see text § 5.1).

**Table IV.3. AMS  $^{10}\text{Be}$  data and computed SLHL  $\text{P}_{10}$  production rates.**



**Fig. IV.4. Cleaning by step dissolution of sample SI27a.**

The cleaning experiment yields a decrease of the  $^{10}\text{Be}$  concentration to a constant plateau value in agreement with the theoretical simulated concentration (horizontal black line). This theoretical  $^{10}\text{Be}_c$  level of  $2.54 \pm 0.08 \times 10^5$  at.g $^{-1}$  is deduced from the  $^3\text{He}_c$  concentration ( $6.00 \pm 0.18 \times 10^6$  at.g $^{-1}$ , value uncorrected from sampling depth), assuming that: (i) the  $^{10}\text{Be}_c/{}^3\text{He}_c$  production ratio is  $\sim 24$  in clinopyroxenes (Masarik, 2002), (ii) both  $^3\text{He}_c$  and  $^{10}\text{Be}_c$  have the same attenuation length in basalt, and, (iii) the  $^{10}\text{Be}_c$  loss from radioactive decay ( $T_{1/2} = 1.5$  Myr) is negligible ( $< 1\%$ ) for this  $32 \pm 4$  ka flow (K-Ar age).

## 5 Discussion

### 5.1 Calculation of $^{10}\text{Be}$ production rates

Measuring cosmogenic nuclide concentrations in independently dated lava flows, for which prior exposure to cosmic ray can be excluded ( $N(t_0) = 0$  at.g $^{-1}$ ), allows empirical production rates to be calculated. Equation (1) (Lal, 1991) describes the evolution of the surficial in situ produced  $^{10}\text{Be}$  concentration,  $N_{10\text{Be}}$  (at.g $^{-1}$ ), as a function of the exposure duration,  $t$  (yr), the surficial SLHL  $^{10}\text{Be}_c$  production rate,  $P_{10}^{\text{SLHL}}$  (at.g $^{-1}$ .yr $^{-1}$ ), and the erosion,  $\epsilon$  (cm.yr $^{-1}$ ):

$$N_{^{10}\text{Be}}(t) = \frac{f(h,l) \cdot P_{10}^{SLHL}}{\left(\frac{\rho \cdot \varepsilon}{\Lambda} + \lambda_{10}\right)} \left[ 1 - e^{-t \cdot \left(\frac{\rho \cdot \varepsilon}{\Lambda} + \lambda_{10}\right)} \right] \quad (1)$$

, where  $\Lambda=150 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$  is the attenuation length in basalt,  $\lambda_{10}=1.621\times 10^{-7} \text{ yr}^{-1}$ , the radioactive decay of  $^{10}\text{Be}$ , and  $\rho=2.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , the density of the vesicles-rich sampled rocks.  $f(h,l)$  is a geographic correction factor which depends on the sampling elevation ( $h$ ) and on the geomagnetic latitude ( $l$ ) (e.g. (Lal, 1991), (Dunai, 2000)).

When erosion is low enough ( $\rho\varepsilon/\Lambda \ll \lambda_{10}$ ), knowledge of both the exposure age ( $t$ ), through K-Ar dating of the flow, and the surficial  $^{10}\text{Be}$  concentration ( $N_{^{10}\text{Be}}$ ) is sufficient to compute  $P_{10}^{SLHL}$  from equation (1).

When it is significant ( $\varepsilon > 1\text{m}\cdot\text{Myr}^{-1}$  in the case of flows younger than 50 ka), erosion must be independently determined to avoid underestimate of production rates. This can be done using the in situ  $^3\text{He}_c$  concentration measured in the same sample. The surficial abundance of this stable cosmogenic nuclide ( $N_{^3\text{He}}$ ) is indeed described by:

$$N_{^3\text{He}}(t) = \frac{f(h,l) \cdot P_3^{SLHL} \cdot \Lambda}{\rho \cdot \varepsilon} \left[ 1 - e^{-t \cdot \left(\frac{\rho \cdot \varepsilon}{\Lambda}\right)} \right] \quad (2)$$

, where  $P_3^{SLHL} (\text{at}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1})$  is the surficial  $^3\text{He}_c$  production rate at sea level high latitude. Since the value of  $P_3^{SLHL}$  is well-constrained in clinopyroxenes ( $108\pm 10 \text{ at}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$  from (Masarik and Reedy, 1996) is used here), and assuming that both nuclides are characterized by the same attenuation length ( $\Lambda$ ) in basalts, equations (1) and (2) can be combined to eliminate the erosion term  $\varepsilon$  and, therefore, to calculate  $P_{10}^{SLHL}$ .

Both approaches were used to calculate empirical  $^{10}\text{Be}_c$  production rates. For this, the measured in situ  $^{10}\text{Be}$  concentrations (Table IV.3) were first adjusted for their sampling depth assuming an attenuation length of  $150 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$  in basalt (Gosse and Phillips, 2001). This correction is less than 15% for the thickest sample (SI41, Nave bottom, 15 cm thick). Topographic mask corrections are negligible. The computed rates were finally adjusted from sampling latitudes and elevations to SLHL using the Stone scaling factor (Stone, 2000). Despite various clinopyroxenes weathering degrees, all the so-calculated empirical values agree within the  $1\sigma$  level (Table IV.3). Such a result strongly supports the efficiency of the decontamination procedure. Using the calculation based on the non-erosion assumption,

computed  $P_{10}^{SLHL}$  range from  $2.83 \pm 1.16$  to  $3.62 \pm 1.65$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ . When the  $^3\text{He}_c$  data are considered in calculation, computed  $P_{10}^{SLHL}$  then range from  $2.67 \pm 1.13$  to  $4.48 \pm 1.00$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ . Weighted means are  $3.5 \pm 0.6$  and  $4.4 \pm 0.6$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ , respectively. The effect of erosion on this production rate calibration is thus limited. Indeed, even for the SI27a sample, underestimate induced by erosion remains inside the  $1\sigma$  uncertainty.

## 5.2 Comparison with simulated production rates

Table IV.2 presents the  $P_{10}^{SLHL}$  computed using the chemical dependence model developed by (Masarik, 2002). The values modeled from the SI41, SI27a and SI43 clinopyroxenes compositions range from 4.58 to 4.60  $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ . The uncertainties attached to these simulated rates are assumed to be  $\sim 10\%$ , leading to a weighted mean ( $1\sigma$ ) of  $4.6 \pm 0.5$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ . Therefore, given the respective uncertainties, these simulated values are in relatively good agreement with the empirical production rate of  $4.4 \pm 0.6$   $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  determined in this study. But simulated production rates are valid for the present cosmogenic neutron flux. Past geomagnetic fluctuations may thus generate discrepancies between present production rates, such as those deduced from the simulation, and past production rates, such as those deduced from empirical calibrations. Virtual dipole moment (VDM) variations from the (Carcaillet et al., 2004) database and dipole position fluctuations from (Brandt et al., 1999) and (Ohno and Hamano, 1993) can be used to reconstruct the real past neutron flux according to the equations of (Dunai, 2001). Integration of this signal over the appropriate exposure interval then allows the geomagnetic correction on production rates to be computed. This correction has to be considered only for the production rates estimated from equation (1). Indeed, the calculation based on both equations (1) and (2) necessarily integrates magnetic variations through the  $^3\text{He}_c$  data input. Nevertheless, given the considered exposure durations (last  $33 \pm 2$  kyr for the Nave flow and between  $20 \pm 1$  and  $10 \pm 3$  ka for the Piano Della Lepre site) at sampling latitudes and altitudes, geomagnetic variations do not induce shifts higher than 3%. Such limited effect can therefore be considered as insignificant given the uncertainty attached to the empirical  $P_{10}^{SLHL}$ .

On the other hand, the available simulated production rates are based on purely physical models. These nuclides production models integrate the energy over the product of particles fluxes with the target cross sections (Masarik and Reedy, 1995). Furthermore, the particles fluxes, as well as the cross-section values are not perfectly constrained, and are

based on limited experimental data, which thus imply frequent revisions of simulated rates. Consequently, even if empirical calibrations may be affected by natural fluctuations and uncertainties, simulation and calibration are complementary. Both approaches therefore remain essential to improve the understanding of production rates.

Finally, although no specific empirical calibration has yet been proposed for  $^{10}\text{Be}$  production in terrestrial mafic phenocrysts, the data published in (Nishiizumi et al., 1990) may nevertheless be used to compute  $P_{10}^{SLHL}$  in olivines (Forsterite<sub>80</sub>, composition determined by (Marti and Craig, 1987)). The authors indeed measured both  $^3\text{He}_c$  and  $^{10}\text{Be}_c$  in olivines from eroded Maui lavas erupted ~500 ka. Combining equations (1) and (2), and using  $P_3^{SLHL}$  of  $110 \pm 10 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  (Masarik and Reedy, 1996) scaled with the (Stone, 2000) factors, these data yield a  $P_{10}^{SLHL}$  of  $3.2 \pm 1.0 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  for olivines. As discussed above, this value is already corrected from past geomagnetic variations, because of the two nuclides input. This  $P_{10}^{SLHL}$  computed for olivines is also consistent with the  $P_{10}^{SLHL}$  determined in this study for clinopyroxenes ( $4.4 \pm 0.6 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ), suggesting that the compositional differences between olivines Fo<sub>80</sub> and diopside clinopyroxenes do not induce significant  $^{10}\text{Be}$  production rates discrepancies.

## 6 Conclusion

The new chemical procedure proposed in this study to decontaminate weathered clinopyroxenes from atmospheric  $^{10}\text{Be}$  has been tested on K-Ar dated basaltic flows of Etna volcano (Sicily, 38°N). The method efficiency is not only attested by the  $^{10}\text{Be}$  concentrations reaching a plateau during final HF dissolutions, but also by a good agreement between the measured  $^{10}\text{Be}$  concentrations and those inferred from theoretical production rates (Masarik, 2002). The key step of the proposed chemical decontamination procedure relies on a preliminary crushing step of the clinopyroxenes (<80  $\mu\text{m}$ ) performed to maximize the release of the contaminated zones. To limit the undesirable dissolution of clinopyroxenes during the decontamination steps, the crushing step is followed by leachings of the sample in hydroxylamine and HCl solutions. Furthermore, this proposed decontamination method may most likely be suitable for other minerals occurring in mafic environments (e.g. olivines, plagioclases). For highly weathered minerals, such as those exposed for long times (>100 kyr)

under tropical climatic conditions, an improvement of the decontamination procedure efficiency might nevertheless be necessary. This could be performed by reducing the crushing size of the processed sample.

The combined  $^{10}\text{Be}_c$  and  $^3\text{He}_c$  data from the studied basaltic flows of Etna volcano allowed in situ  $^{10}\text{Be}$  production rates to be calculated for clinopyroxenes. The yielded sea level high latitude mean rate of  $4.4 \pm 0.6 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  is not only compatible, within uncertainties, with the simulated values (Masarik, 2002), but is also similar to the empirical rate obtained from hawaiian olivines (Nishiizumi et al., 1990).

### Acknowledgements

This work was mainly funded by the French Ministère de la Recherche through the ACI Blanche program. Grant Raisbeck (IN2P3) is particularly thanked for additional  $^{10}\text{Be}$  measurements, as well as Georges Aumaitre for his expertise and help during the AMS measurements in the Gif-sur-Yvette facility. We are also grateful to Pete Burnard who greatly improved the manuscript with constructive comments.

## **Chapitre V**

### **Chronologie du dernier retrait glaciaire du Mauna Kea (Hawaii, Pacifique Central) établie par datation $^3\text{He}$ cosmogénique**

### **Implications paléoclimatiques pour le Pacifique Central**

**Ce chapitre est présenté sous une forme autonome en langue anglaise car il va faire  
l'objet d'une soumission à Science.**



L'une des applications de base des isotopes cosmogéniques est la mesure directe de l'âge d'exposition d'objets ou de surfaces créés par les processus géomorphologiques (*cf* Chap I). En particulier plusieurs études ont montré la capacité des isotopes cosmogéniques à établir des contraintes chronologiques fiables sur les phases d'avancée et de retrait des glaciers *e.g.* (Phillips et al., 1990) (Gosse et al., 1995), en datant soit les surfaces abrasées et polies par le glacier, soit les moraines qu'il a déposées et abandonnées (Gayer, 2003). Aussi, sous réserve d'un échantillonnage rigoureux et adapté, cette technique peut-elle avoir pour avantage de ne pas être affectée par les biais potentiels inhérents aux autres méthodes, telles la datation  $^{14}\text{C}$  de la matière organique contenu dans les moraines ou les lacs *e.g.* (Licciardi et al., 2001). Enfin, établir des chronologies glaciaires les plus fiables et précises possibles a aussi un intérêt fondamental en paléoclimatologie, puisque les glaciers sont des traceurs de premier ordre des conditions paléoclimatiques (T et précipitations) en haute altitude.

De plus, une des questions parmi les plus débattue en science du climat est l'intensité du refroidissement de la zone tropicale au cours du dernier maximum glaciaire (DMG ou LGM en anglais). Ce problème est sous-jacent à celui de l'intensité des rétroactions entre les Tropiques et les zones de haute latitude et ainsi à leur capacité à tamponner les changements de température globaux. *NB* : Le DMG a été défini comme le maximum d'extension des grandes calottes de l'hémisphère nord, daté à  $21 \pm 1$  ka. Mais il est important de préciser que certains glaciers d'altitude peuvent être asynchrones à cet âge, en raison de leur dépendance aux conditions climatiques locales. Dans ce cas on parle de DMG local (local LGM). Aussi cette considération montre-t-elle combien les archives glaciaires peuvent être utiles aux travaux de reconstruction à haute résolution spatiale des conditions paléoclimatiques.

Le volcan Mauna Kea (*Montagne Blanche* en Hawaïien), situé sur Big Island (archipel d'Hawaïi), est non seulement le plus haut sommet du Pacifique Central (4206 m) mais aussi le seul relief de cette région qui ait conservé des traces de la dernière glaciation. En aval des surfaces polies (qui affleurent majoritairement entre 4200 et 3800 m), sont disposées des moraines constituées de blocs subanguleux de taille décimétrique à métrique et incorporés dans un sol fin. Certains de ces dépôts ont été échantillonnés sur le flanc sud ouest du volcan (Fig. V.1), dans le talweg Pohakuloa, qui est l'une des rares zones où la pétrologie porphyrique autorisait la datation par  $^3\text{He}$  cosmogénique.

L'un des problèmes posé par l'échantillonnage des objets morainiques est celui du choix des boulders. Quelle taille de blocs faut-il privilégier pour obtenir un âge qui soit le plus représentatif de celui du dépôt de la moraine ? Un test d'échantillonnage a été conduit sur des cordons morainiques de récession (M2a-b, 3600 m) pour essayer de répondre à cette question.

En effet, l'exposition au rayonnement cosmique de ces blocs morainiques peut être perturbée soit (i) par les processus prédépositionnels, qui génèrent un héritage et donc une surestimation de l'âge de la moraine, soit (ii) par les processus postdépositionnels, telle l'érosion ou la déflation du sol, qui au contraire engendrent une sousestimation de l'âge de la moraine.

Cette question relative à la stratégie d'échantillonnage a en outre provoqué de virulents débats scientifiques (*e.g.* (Chevalier et al., 2005), (Brown et al., 2005)).

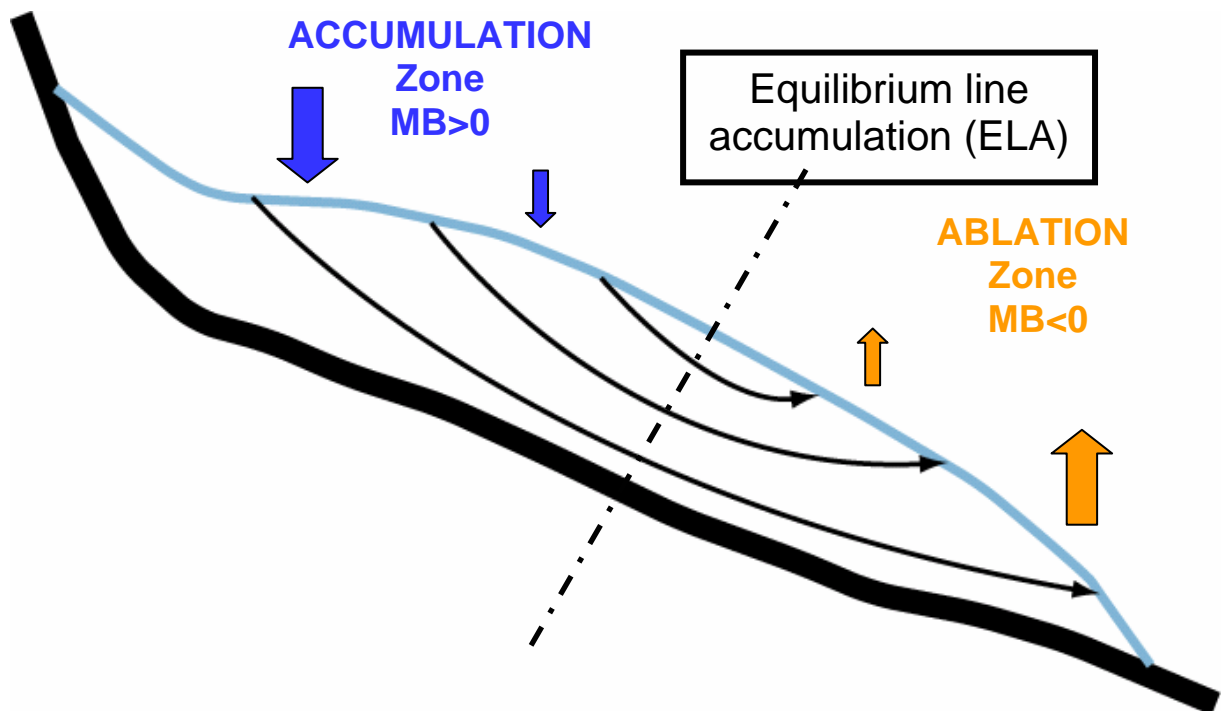
Les résultats obtenus ici sur les moraines M2a et M2b (Fig. V.2) mettent en évidence une relation claire entre la taille des objets et la concentration en  $^3\text{He}_c$ . Cette tendance peut-être interprétée comme le résultat d'une déflation continue du sol morainique par érosion, celle-ci affectant d'autant plus l'histoire d'exposition que le bloc est petit. En supposant que la concentration plateau de  $^3\text{He}_c$  soit représentative de l'âge de la moraine (~15 ka), il est possible d'estimer que ce taux d'érosion est compris entre 40 et 80 mm.kyr<sup>-1</sup> (Fig. V.2). Même si cette détermination n'est qu'anecdotique vis-à-vis des implications paléoclimatiques de ces nouveaux âges  $^3\text{He}_c$  (voir plus bas), elle méritait d'être mentionnée puisque c'est la première fois qu'un taux d'érosion est ainsi dérivé. Sur la base de cette interprétation nous avons par conséquent uniquement utilisé les concentrations « plateau » pour calculer un âge de 15±2 ka (en propageant l'incertitude de 15% sur le calage des taux de production) pour le dépôt de ces moraines de récession situées à 3600 m.

A environ 3200 m, à la base de la terminaison de la moraine principale M1, 3 *boulders* métriques ont été prélevé sur une formation fluvio-glaciaire M0. M0 est antérieure ou synchrone à la mise en place de M1. La moyenne pondérée des 3 dates  $^3\text{He}_c$  obtenues contraint l'âge maximal du DMG local à 18.3±2.7 (en propageant l'incertitude associée aux taux de production).

Sur la base de ces données et des observations géomorphologiques, la chronologie glaciaire suivante est proposée (Fig. V.3) : (i) une avancée maximale du glacier jusqu'à 3200 m à ~19 ka, suivie par (ii) un épisode de stagnation de cette langue de glace entre 19 et 16 ka, durant lequel est construite la moraine principale M1, puis, (iii) une phase de recul rapide à ~16 ka, (i) suivi d'un court épisode de stagnation à ~15 ka permettant le dépôt des petites moraines de récession M2a-b à ~3600 m, et enfin une (v) accélération brutale du retrait de la calotte glaciaire qui disparaît complètement du sommet du Mauna Kea à ~14 ka.

Dans le but de valoriser cette chronologie établie par datations  $^3\text{He}_c$  et de l'interpréter en termes de conditions paléoclimatiques, nous avons simulé l'extension glaciaire en utilisant un code numérique sous Matlab. Cet algorithme créé par (Harper and Humphrey, 2003) présente

l'avantage de combiner un modèle physique d'écoulement glaciaire avec une loi de bilan de masse (Fig. V.0) qui elle-même est directement reliée aux conditions climatiques, à savoir la température de l'atmosphère,  $T(^{\circ}\text{C})$  et les précipitations  $P$  (mm). Le calcul de la loi de bilan de masse a été établie en utilisant le modèle dit PDD (Positive Degree Day) (Braithwaite and Olesen, 1985) qui est basé sur ces 2 hypothèses : (i) l'ablation de la glace par la fonte n'a lieu que lorsque  $T > 0^{\circ}\text{C}$ , selon un taux compris entre 6 et 9 mm/ $^{\circ}\text{C}$ /jour et (ii) les précipitations participent à l'accumulation de glace que lorsque  $T < 0^{\circ}\text{C}$ . Malgré sa simplicité, la capacité de ce modèle à reproduire l'extension des glaciers tropicaux actuels a été constatée (Kaser and Osmaston, 2002) et il peut donc être considéré comme fiable pour reconstruire les conditions paléoclimatiques tropicales.



**Fig. V.0 – Dynamique de l'écoulement glaciaire et définition des zones d'ablation et d'accumulation**

Les résultats de ces simulations indiquent que le DMG glaciaire à Hawaii a été affecté par un refroidissement de l'atmosphère en haute altitude ( $> 3000$  m) de l'ordre de  $7 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Cette valeur est significativement différente des résultats obtenus par les modèles globaux de circulation atmosphérique (Kageyama et al., 2005) qui ne prévoient pas un refroidissement supérieur à  $4^{\circ}\text{C}$ . Une amplitude de  $7 \pm 1^{\circ}\text{C}$  est toutefois concordante avec d'autres résultats de modélisation glaciaire qui donnent un  $\Delta T$  de l'ordre de  $-8^{\circ}\text{C}$  dans les Montagnes Rocheuses

lors du DMG (Laabs et al., 2006). Pour concilier une telle amplitude avec le  $\Delta T$  de  $-3^{\circ}\text{C}$  des eaux de surfaces mesurées à Hawaii (Lee et al., 2001) il faut envisager un gradient de température de  $6.9\pm 0.2^{\circ}\text{C}/\text{km}$  au DMG, valeur qui est significativement supérieure au  $5.4\pm 0.1^{\circ}\text{C}/\text{km}$  actuel.

Enfin l'autre résultat majeur obtenu par cette approche couplée datation cosmogénique - modélisation glaciaire est la persistance de  $T$  assez basses ( $\Delta T$  de  $-6.5^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à 15 ka. Une telle chronologie est en bon accord avec la vitesse du réchauffement des eaux de surfaces constaté à Hawaii (Lee et al., 2001) et semble confirmer que, depuis le DMG, le Pacifique Central tropical s'est réchauffé en retard (3 ka au moins) et a eu un comportement isolé par rapport à l'Antarctique et aux autres zones du Pacifique.

## **Cosmogenic $^3\text{He}$ chronology of the last Mauna Kea (Hawaii) ice cap and paleoclimatic implications for the Central Pacific**

P.-H. Blard<sup>1,2</sup>, J. Lavé<sup>3</sup>, R. Pik<sup>2</sup>, D. Bourlès<sup>1</sup>

1 Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement,  
CNRS-Université Paul Cézanne, Aix en Provence, France

2 Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy,  
France

3 Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, CNRS-Université Joseph Fourier,  
Grenoble, France

**\*Corresponding author:** E-mail: blard@cerege.fr  
Phone: + 33 4 42 97 16 51

**To be submitted to Science**

## Abstract

New tight chronological constraints have been established for the last glacial retreat on the Mauna Kea (Hawaii, 19°N) using cosmogenic  $^3\text{He}$  moraines dating. The new data indicate that the local Last Glacial Maximum (LGM) occurred between 19 and 16 ka, and was followed by a subsequent stillstand retreat episode at ~15 ka, before the complete summit deglaciation by ~14 ka. To reproduce the former glacier extension, ice-flux modelling indicates the high altitude (>3000 m) cooling at LGM was  $7\pm1$  °C. Such a temperature drop requires a steeper LGM lapse rate of  $6.9^\circ\text{C.km}^{-1}$  to be conciliated with the Sea Surface Temperature (SST) cooling of 3°C. The performed simulation moreover established that the atmosphere cooling was still ~6.5°C by 15 ka. Such a chronology is not in contradiction with the SST evolution recorded in the subtropical Northern Pacific ([Lee et al., 2001](#)) that indicate this area warmed ~3kyr later than the global post LGM warming.

**Keywords:** Mauna Kea, Hawaii, moraines, cosmogenic,  $^3\text{He}$ , LGM, deglaciation, glacial modelling.

# 1 Introduction

The magnitude of tropical cooling at the last glacial maximum (LGM) is a major issue for climate sciences, since there is disagreement about the intensity of feedback mechanisms that buffer the tropics against global changes in temperature (Stocker and et al., 2001). Synthetic analysis of glacial archives (Mark et al., 2005) moreover shows that the magnitude of LGM snowline depression is characterized by a large spatial variability within the tropical area. Paleoclimatic conditions may be retrieved from ancient advances of glaciers, provided that tight chronological constraints can be established. There is thus a crucial need for precise ice-retreat chronology since the LGM, in particular in areas where glaciers records are the unique available archive. Mauna Kea volcano (Hawaiian for “white mountain”) is the only high land area (4206 m high) of the Central Pacific (Hawaii, 19°N) that preserved moraines of the last glaciation (Fig. V.1) (Porter, 1979). Indeed, given the main eruptive activity reduced drastically ~40 ka, most of these glacial deposits have not been buried by volcanic products, and have thereby been exposed continuously since their deposition. Dating the emplacement of such moraines can thus be achieved using exposure methods based on cosmogenic nuclides. The glacial chronology of the last cover of the Mauna Kea summit has already been roughly assessed by few in situ  $^{36}\text{Cl}$  cosmogenic dates (Dorn et al., 1991). Here are presented new constrains on the age of several terminal and recessional moraines on the SW flank of the volcano, using cosmogenic  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}_c$ ) which is susceptible to offer a better precision ( $1\sigma < 15\%$  (Gosse and Phillips, 2001)) than  $^{36}\text{Cl}_c$ . The former glacial extension corresponding to these moraine deposits have also been simulated using an ice-flux based model. These simulations provided estimates of the paleoclimatic conditions at high altitudes in the Central Pacific since the LGM.



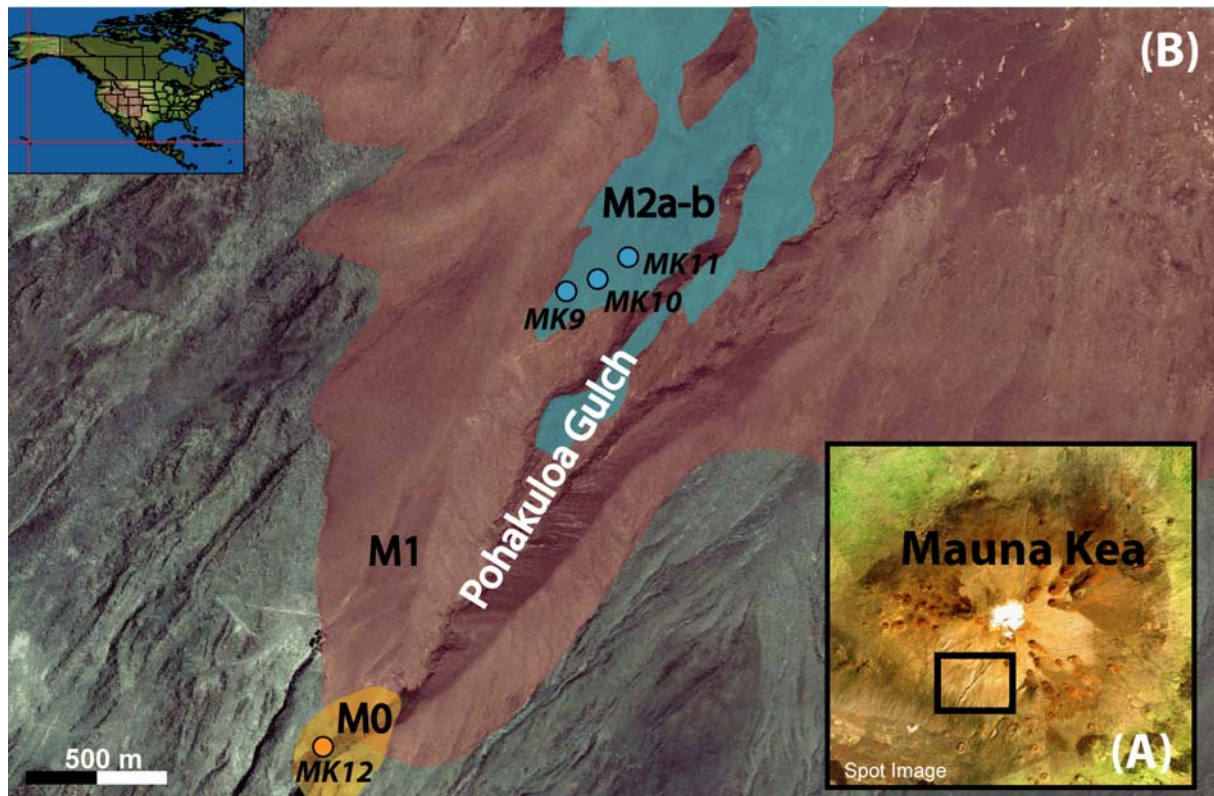


Fig. V.1

A) Location of the Pohakuloa gulch on Mauna Kea

B) Moraines extents (M0 in orange, M1 in red, M2a-b in blue) and locations of sampled boulders

## 2 Geological and geomorphic settings - methods

### 2.1 Sampling

Volcanics of Mauna Kea (19°46'50 N, 155°29'0 E, Big Island) result from the Hawaiian hot spot activity. Basalts present on the volcano flanks range in age from ~ 250 to 4 ka and can be divided in two distinct lithic units (Wolfe et al., 1997). The older unit, the Hamakua volcanics (aged from ~250 to 65 ka) are primarily alkali and transitional basalt that outcrop mainly over the lower slopes of the volcano (below 3000 m). These basalts are also exposed locally above 3200 m, on the Mauna Kea southwestern slope, in the Pohakuloa gulch (Fig. V.1). Indeed, most of the volcano upper flanks are covered by the overlying younger Laupahoehoe unit (~65 to 4 ka), whose petrology is dominated by aphyric hawaiite lavas and pyroclastic deposits. The last Mauna Kea ice cap was concomitant to this last eruptive unit. The summit configuration, characterized by inter-bedded glacial and volcanic formations, is therefore the result of these two time-overlapping events.



The footprint of last glaciation (called Makanaka by (Porter, 1979)) is represented by a ~10 km diameter cap of moraines that presently drapes more than 60% of the volcano upper slopes (Fig. V.1). These deposits mostly extend downslope to mean elevations of 3400-3500 m, but some outlet digitations may locally reach altitudes as low as 3200 m, as observed in the Pohakuloa gulch (Fig. V.1). The chronology of the Makanaka formation has been constrained between  $31\pm9$  and  $18\pm10$  by K-Ar dating of stratigraphically older and younger lavas (Wolfe et al., 1997). Using cosmogenic  $^{36}\text{Cl}$  dating, one boulder of the Makanaka main moraine M1 yielded an exposure age of  $18.3\pm0.2$  ka (Dorn et al., 1991). Nevertheless, this age has not been confirmed by other boulders dating, and, moreover, its uncertainty only integrates the analytical error, while the  $^{36}\text{Cl}_c$  production rate is not known with a precision better than 30% (see review in (Gosse and Phillips, 2001)). Therefore, the uncertainty associated to this age must probably be raised up to 5 kyr. On the contrary,  $^3\text{He}_c$  is well-suited to establish accurate chronology in basaltic environments as its production rate is known with a better precision ( $1\sigma < 15\%$ ). Measuring properly  $^3\text{He}_c$  exposure ages however requires rocks bearing olivines or pyroxenes, because these mafic phenocrysts are the only minerals whose diffusivity is low enough to allow matrix-sited helium to be quantitatively retained. Tills made of basalts with the suited petrology are extremely rare over the upper Mauna Kea slopes (Wolfe et al., 1997). However, glacial deposits filling these specific required conditions were encountered within the Pohakuloa gulch (Fig. V.1).

The shoulders dominating this gulch are made of the massive lateral moraine M1, whose frontal termination extends downslope to ~3200 m, where it locally overlays the outwash deposits M0. This low relief unit consists of subangular to subrounded cobbles and boulders smaller than those observed on the main moraine M1. This unit M0 is thus interpreted as glacial or fluvio-glacial material deposited in front of the Pohakuloa glacial tongue during its early LGM advance. The age of the M0 deposition thus provides an upper limit to the age of the building of the M1 moraine.

Three metric boulders (MK12A, B and C) have been sampled on M0 member outwash, at ~3200 m (Fig. V.1, Table V.1), with the goal to get an upper age of the maximal ice extension.

The retreat subsequent to this maximal ice extension is marked by two small recessional moraine deposits, M2a and M2b extending from ~3500 to 3700 m in the inner part of Pohakuloa gulch (Fig. V.1). In order to get a lower bound for the M1 moraine age and to document the timing of the glacial retreat, eight cobbles and boulders have been sampled on M2a (MK9A,B,D,F) and M2b (MK10A,B,C) at ~3600 m. These cobbles and boulders have

been selected with various sizes (with diameters ranging from 0.1 to 2.5 m), with the goals of determining the most pertinent boulder size and testing the relative influence of post and pre-depositional processes (see controversy between (Chevalier et al., 2005) and (Brown et al., 2005)). The top of a large striated erratic block (MK11) has also been sampled on the M2b moraine (Fig. V.1, Table V.1).

## 2.2 Cosmogenic $^3\text{He}$ measurement

Cosmogenic  $^3\text{He}$  measurements were performed in the CRPG (Nancy) noble gases laboratory. Details of analytical procedure are described in (Blard et al., 2006). Phenocrysts samples (the 0.5–1 mm fraction was processed) were first slightly crushed in vacuo to evaluate their helium isotopic composition. In order to prevent any underestimate of the matrix-sited cosmogenic  $^3\text{He}$  (Kurz, 1986), (Blard et al., 2006) the finest fraction (<0.15 mm) was removed by sieving, before the subsequent in vacuo melting step. Because the contribution of magmatic helium is very low for these phenocrysts, some samples (0.5-1 mm fraction) were directly melted without preliminary crushing. Cosmogenic  $^3\text{He}$  concentrations are calculated assuming (i) that the whole of  $^4\text{He}$  extracted by melting is magmatic (Kurz, 1986) and (ii) that the magmatic  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio is  $8 \pm 1$  Ra. The post eruptive addition of radiogenic  $^4\text{He}^*$  is here considered as negligible ( $< 5 \cdot 10^{-15}$  mol.g $^{-1}$ ), as justified by the low U and Th concentrations ( $\sim 0.3$  and  $0.8$  ppm, respectively) of these  $\sim 100$  ka old basalts (Wolfe et al., 1997). To convert  $^3\text{He}_c$  concentrations into exposure ages, the used sea-level high latitude production rate of  $^3\text{He}_c$  is  $128 \pm 5$  at.g $^{-1}$ .yr $^{-1}$  (see discussion in (Blard et al., 2006)). This empirical value was obtained from olivines having Fo $_{75-85}$  compositions, similar to those of the phenocrysts analyzed here. The use of the same reference rate for clinopyroxenes is justified by the fact that  $^3\text{He}_c$  concentrations are undistinguishable within uncertainties for both phenocrysts species coexisting within the same objects (MK9D and MK11). Measured concentrations are corrected for mask topography (<3%) (Dunne et al., 1999) and boulder shape geometry (correction between 5 and 7%) (Masarik and Wieler, 2003). Calculations for spatial and air pressure corrections were performed using the scaling factors of (Stone, 2000) and assuming the island has been submitted to a constant subsidence rate of  $2.6 \pm 0.4$  mm.kyr $^{-1}$  (Ludwig et al., 1991). The elevations given are above sea level present-day values. Effects of geomagnetic fluctuations on production rates were taken into account using the corrections of (Dunai, 2001) and the magnetic database of (Carcaillet et al., 2004). These magnetic corrections are 7% and 3% for the recessional and the terminal moraines, respectively.

### 3 Cosmogenic $^3\text{He}$ results – Glacial chronology

Measured  $^3\text{He}_c$  concentrations range from 8.0 to 15.5  $10^6 \text{ at.g}^{-1}$  (Table V.1) and have very low analytical uncertainties ( $1\sigma \sim 3\%$ ). Such precision was reached because analyzed phenocrysts being particularly magmatic-poor ( $^4\text{He} < 5.10^{-14} \text{ mol.g}^{-1}$ ), the correction for primordial  $^3\text{He}$  thereby does not exceed 3% of the cosmogenic variety.

To unravel potential complexities in exposure histories, the  $^3\text{He}_c$  concentrations measured within the several till objects (MK9A,B,D,F, MK10 A,B,C and MK11) of the recessional moraines M2a and M2b are plotted against the size of cobbles and boulders (Fig. V.2). This plot shows that the blocks display a coherent behavior in relation with their size: for cobbles smaller than ~80 cm diameter the  $^3\text{He}_c$  concentration increases linearly with the cobble size, until reaching a  $^3\text{He}_c$  plateau value for >80 cm sizes. Such an array can be interpreted as the result of the fine till matrix removal by erosion, which has induced progressive exhumation of the smallest cobbles, whereas the tops of the large emerging boulders have not been affected because they emerged above the initial surface. Assuming the plateau age is the actual age of the moraine deposition (~15 ka), a mean erosion rate of  $60 \text{ mm.kyr}^{-1}$  can be roughly estimated (Fig. V.2). According to this interpretation, the only dates provided by boulders larger than 80 cm will be considered to define the age of the moraine deposition.

$^3\text{He}_c$  concentrations were converted into exposure ages following the present-day knowledge of the production rates systematic: geomagnetic time-variation, spatial scaling, mask topography, and geometric correction (see Table V.1 caption) using a revised value of  $128 \pm 5 \text{ at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$  as sea-level high latitude reference production rate of  $^3\text{He}_c$  in olivines and clinopyroxenes (see discussion in (Blard et al., 2006)). Given uncertainties associated to each of these corrections, the so-yielded absolute exposure ages are considered with an attached uncertainty of 15% ( $1\sigma$ ).

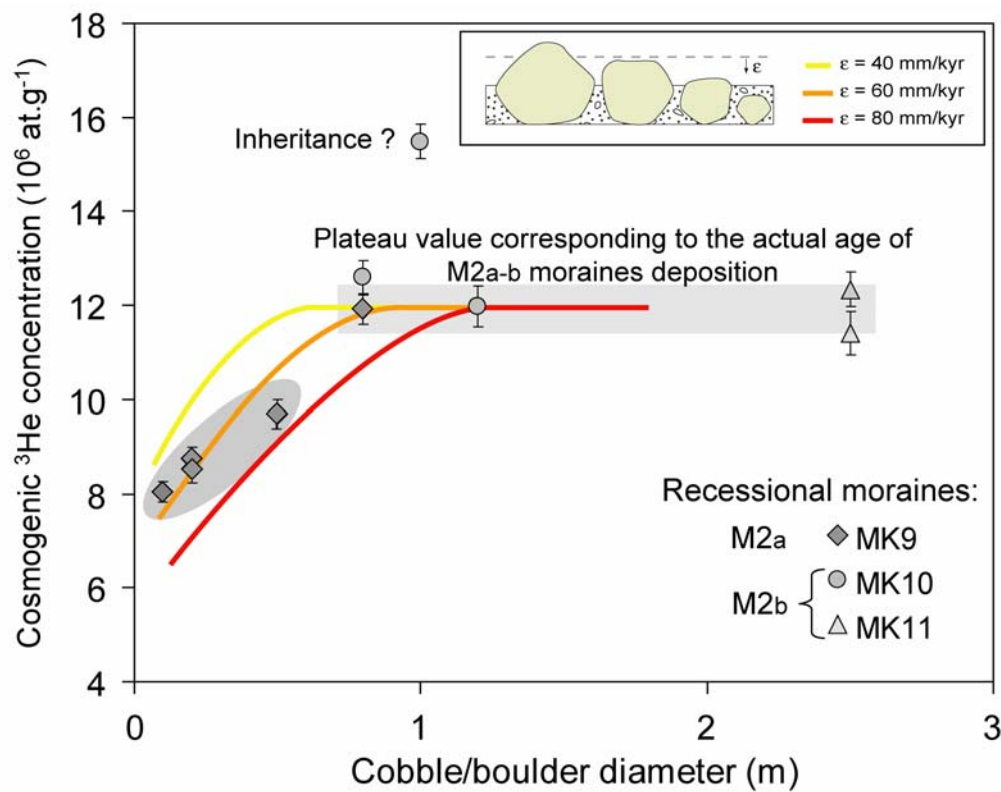
The ages measured on the three metric boulders (MK12A, B and C) sampled at ~3200 m on the terminal outwash are  $17.2 \pm 2.6$ ,  $19.1 \pm 2.9$  and  $18.6 \pm 2.8$  ka, respectively (Table V.1). The agreement between the three samples suggests a limited influence of post depositional processes on the exposure history of these boulders. Consequently, these dates can be considered as representative of the maximal age of the local LGM. Weighted against individual analytical uncertainties, the  $^3\text{He}_c$  concentrations of these three boulders allow an average age of  $18.3 \pm 2.7$  ka to be computed.

Sample	Object	Size (cm)	Mineral	Latitude	Longitude	Altitude (m)	$^3\text{He}_c$ <sup>a</sup> ( $10^6 \text{ at.g}^{-1}$ )	Age <sup>b</sup> (ka)
<b>Recessional moraines</b>								
<b>M2a</b>								
MK9A	Boulder	50	Oli	19°47.67 N	155°29.74 W	3570	9.7 ± 0.3	12.1 ± 1.8
MK9B	Cobble	10	Oli	19°47.67 N	155°29.74 W	3570	8.0 ± 0.2	9.8 ± 1.5
MK9D	Cobble	20	Oli	19°47.67 N	155°29.74 W	3570	8.7 ± 0.3	10.6 ± 1.6
MK9D	Cobble	20	Cpx	19°47.67 N	155°29.74 W	3570	8.5 ± 0.3	
MK9F	Boulder	80	Oli	19°47.67 N	155°29.74 W	3570	11.9 ± 0.3	14.6 ± 2.2
<b>M2b</b>								
MK10A	Boulder	80	Cpx	19°47.65 N	155°29.71 W	3570	12.6 ± 0.4	15.7 ± 2.4
MK10B	Boulder	100	Oli	19°47.65 N	155°29.71 W	3570	15.5 ± 0.4	18.9 ± 2.8
MK10C	Boulder	120	Oli	19°47.65 N	155°29.71 W	3570	12.0 ± 0.4	14.9 ± 2.2
MK11	Boulder	250	Oli	19°47.74 N	155°29.54 W	3590	11.4 ± 0.5	14.5 ± 2.2
MK11	Boulder	250	Cpx	19°47.74 N	155°29.54 W	3590	12.3 ± 0.4	
<b>Terminal outwash M0</b>								
MK12A	Boulder	100	Oli	19°47.045 N	155°30.091 W	3220	12.5 ± 0.4	17.2 ± 2.6
MK12B	Boulder	100	Oli	19°47.045 N	155°30.091 W	3190	13.6 ± 0.4	19.1 ± 2.9
MK12C	Boulder	100	Oli	19°47.045 N	155°30.091 W	3190	13.2 ± 0.4	18.6 ± 2.8
MK12C replicate	Boulder	100	Oli	19°47.045 N	155°30.091 W	3190	13.3 ± 0.4	

<sup>a</sup>  $^3\text{He}_c$  concentrations are given with 1 $\sigma$  analytical uncertainty.

<sup>b</sup> Absolute computed ages are given with 15% uncertainty. *Ages in italic are weighted means of replicates or phenocrysts from the same boulder.*

**Table V.1 – Samples locations, cosmogenic  $^3\text{He}$  data and inferred exposure ages**

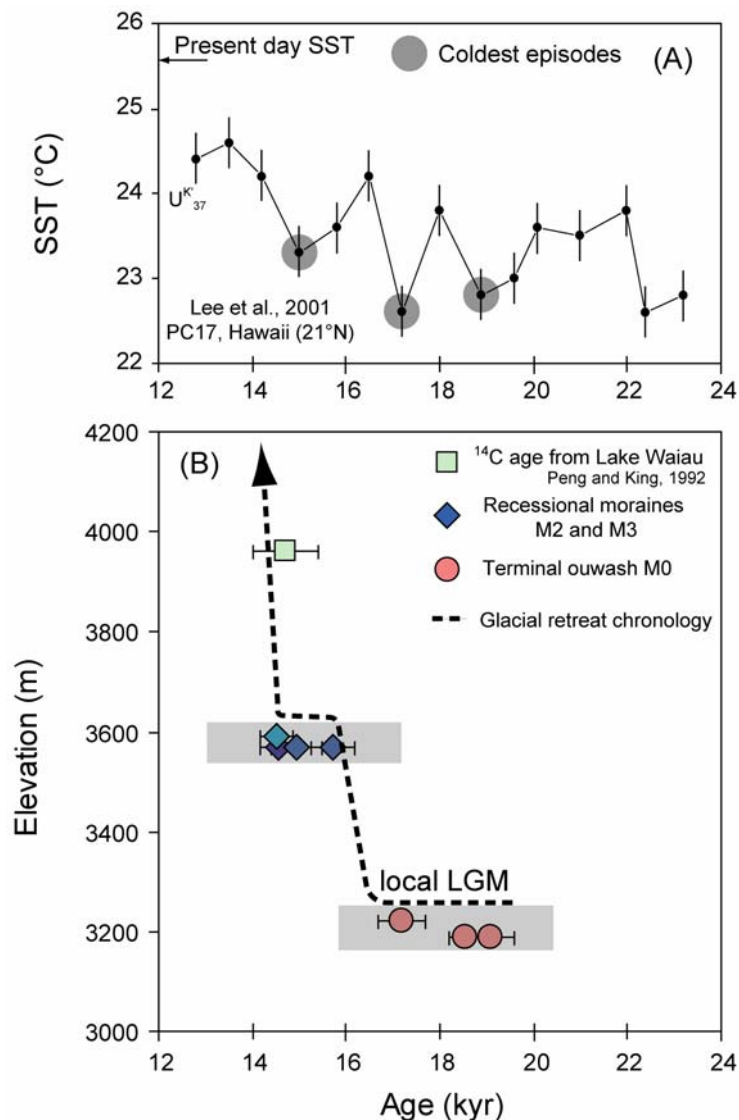


**Fig. V.2 - Plot of  $^3\text{He}_c$  concentration vs. the cobbles/boulders size of the M2a and M2b recessional moraines.**  $^3\text{He}_c$  analytical uncertainties are  $1\sigma$ . Low concentrations of smallest cobbles are interpreted as the result of the erosion removal of the fine till matrix. The *plateau* value reached by boulders with size greater than  $\sim 80$  cm is supposed to be representative of the actual exposure age since the till deposition. Assuming a plateau age of  $\sim 15$  ka, erosion rate ranging between  $40$  and  $80 \text{ mm.kyr}^{-1}$  is required to fit the data.

On the contrary, MK10B is characterized by  $^3\text{He}_c$  value being 25% above the plateau concentration, and is thus supposed to have inherited cosmogenic  $^3\text{He}$  accumulated before the moraine emplacement. Such a data set highlights that the processes driving tills deposition are able to generate scattering far larger than individual analytical uncertainties. Sampling several objects is thus necessary to assess the emplacement age of landforms having suffered such complex exposure histories.

The largest boulders ( $> 80$  cm) sampled on the  $\sim 3600$  m recessional moraines M2a and M2b yield cluster ages ranging from  $14.5 \pm 2.2$  to  $15.7 \pm 2.4$  ka (Table V.1). The undistinguishable ages of the different recessional morainic cordons, as well as their very limited volume suggest a rapid glacier retreat after 15 ka. In addition, these dates are almost synchronous with the  $^{14}\text{C}$  date of  $14.7 \pm 0.7$  ka B.P. measured in basal sediments of Lake Waiau at 3962 m (data from (Peng and King, 1992) calibrated using (Reimer et al., 2004)) that postdates the Mauna Kea ice cap disappearance.

The data set obtained from the Pohakuloa gulch moraines allows the following glacial retreat chronology to be proposed (Fig. V.3B): (i) an initial glacial advance down to the 3200 m maximal outlet by ~19 ka, followed by (ii) a major stillstand between 19 and 16 kyr leading to the construction of the 70 m-high moraine M1; (iii) then a rapid recessional phase around ~16 ka with episodic and short stillstand that deposited the small recessional moraines M2a-b at ~3600 m, followed by (iv) a dramatic increase of the retreat leaving the Mauna Kea almost completely free of ice by ~14 ka.



**Fig. V.3 – (A) SST recorded in Hawaii (21°N) from 24 to 12 ka using alkenone unsaturation index  $U^{K}_{37}$  (Lee et al., 2001)**

**(B) Glacial retreat chronology of the Pohakuloa gulch established by cosmogenic  $^3\text{He}$  dating of moraines and  $^{14}\text{C}$  dating.** Cosmogenic ages are plotted with their respective  $1\sigma$  analytical uncertainties only. For comparison with other absolute records, grey boxes include the 15% total uncertainty attached to production rates and spatial scaling.

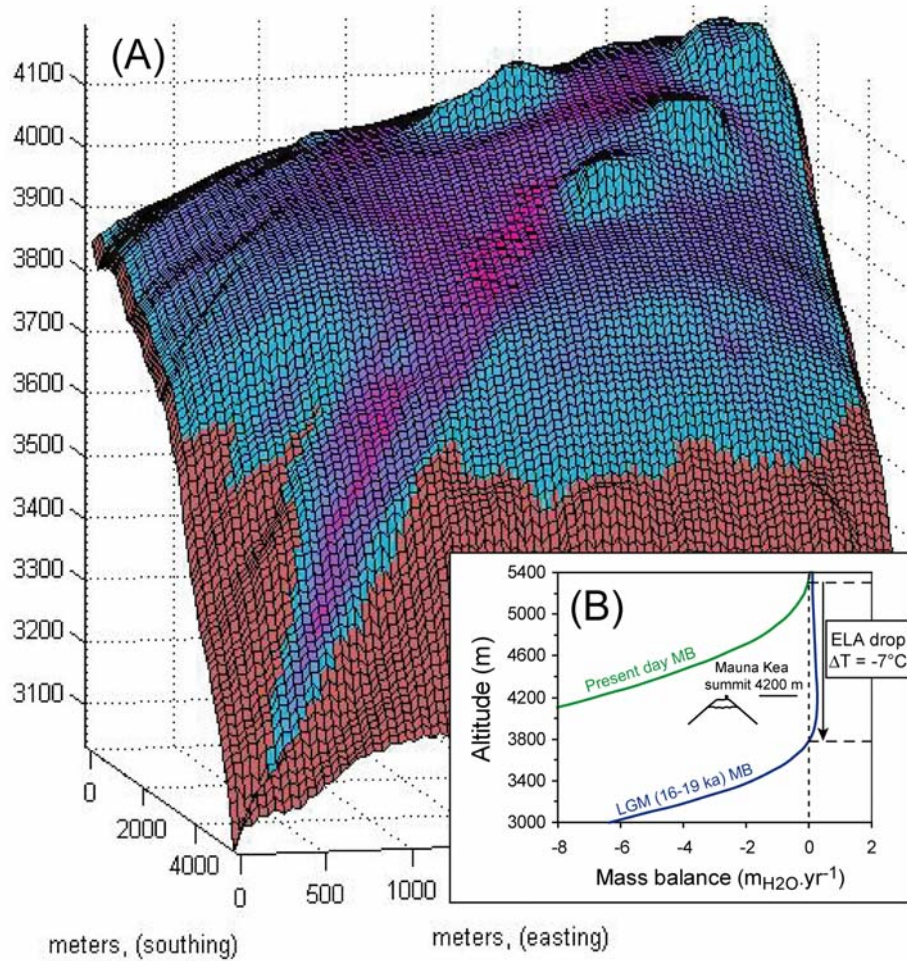
## 4 Discussion – Paleoclimatic implications

The cosmogenic  $^3\text{He}$  exposure ages of the moraines deposited in the Pohakuloa gulch thus allow the local LGM to be bracketed between 16 and 19 ka. As already suggested by (Porter, 1979) and the  $^{36}\text{Cl}$  date obtained on one boulder by (Dorn et al., 1991), the Makanaka glacial member termination is thus likely to be related with the  $\delta^{18}\text{O}$  stage 2. The timing of the deglaciation is in addition in agreement with the warming chronology recorded by the Hawaiian SST (Lee et al., 2001) (Fig. V.3A) that displays a rapid temperature increase around 14-15 kyr BP.

Such timing of the local Hawaiian LGM is not strongly different within uncertainties from those estimated from several continental glaciers located at mid-latitudes in the North Hemisphere (Phillips et al., 1990), (Gosse et al., 1995), (Porter and Swanson, 1998), (Licciardi et al., 2001). These new  $^3\text{He}$  ages are also in concordance with cosmogenic dating of the Iztaccíhuatl volcano moraines (Mexico, 19°N) that evidenced a maximal pulse by ~19-18 ka and a subsequent stillstand episode by ~14-15 ka during the glacier retreat (Vázquez-Selem and Phillips, 1998).

Such a chronology is only in partial agreement with recent  $^{10}\text{Be}_c$  data from the Tropical Andes (Peru and Bolivia, from 10 to 16°S) (Smith et al., 2005) where moraines sets dated at 16-18 kyr and 13-15 kyr respectively mark glacial re-advance or stillstand retreat well consistent with those recorded for the Mauna Kea ice cap. However, the local LGM was constrained between 34 and 22 ka in the Andes, *i.e.* at least 3 kyr before the Hawaiian local LGM.





**Fig. V.4**

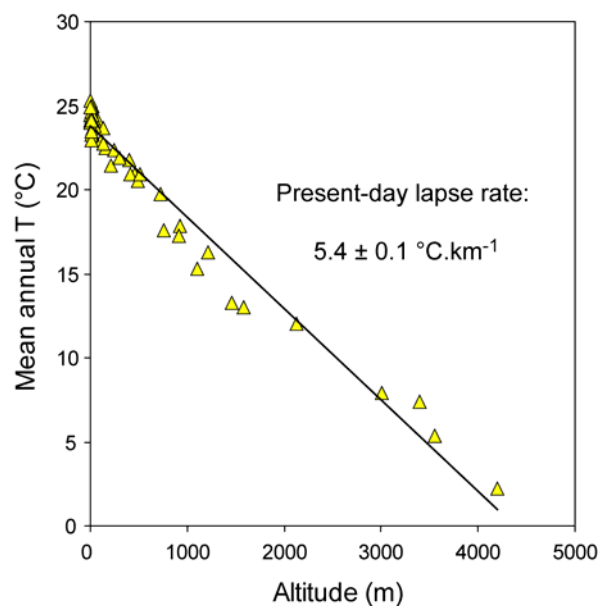
**A) Modelisation of the maximal glacier extension in the Pohakuloa gulch (~3200 m)** using the ice-flux model of (Harper and Humphrey, 2003). This cellular automata-based algorithm was run under Matlab7 until the glacier reached steady-state (~200 yr were required). Inputs are the 50 m-resolution digital elevation model (DEM) of the SW area of the Mauna Kea summit and the elevation-dependent mass balance (Fig. V.4B). The algorithm has been slightly modified in order to introduce the mass balance law defined by the PDD model.

**B) Present-day (in green) and LGM (in blue) mass balance (MB) vs. elevation.** The LGM MB (in blue) is used as a model input to reproduce the LGM glacier extension (Fig. V.4A) at 3200 m in Pohakuloa gulch. To calculate the MB-law, the Positive-Degree-Day (PDD) model has been applied using the modern temperatures and precipitations data (Fig. V.5 and V.6), with a mean ablation rate of  $7.5 \text{ mm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ , a snow-rain threshold of  $+1^\circ\text{C}$  and standard deviations of monthly temperatures ranging from  $1.8$  (July) to  $2.2$   $^\circ\text{C}$  (January). Calculation of the present MB curve (in blue) yields a present-day ELA at ~5300 m. This altitude correspond to the  $-3^\circ\text{C}$  July isotherm, and is compatible with the values observed for glaciers alimented by such low precipitations (Ohmura et al., 1992). The MB curve (in green) used to reproduce the LGM extension is associated to an ELA depression of ~1500 m. The LGM MB curve is characterized by an altitudinal gradient decreasing from  $6$  to  $1 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{yr}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$  between  $3400$  and  $3800$  m. Such rate is compatible with the mass balance gradient of  $2.5 \text{ m}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{yr}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$  observed on present sub-tropic glaciers (Kaser and Osmaston, 2002) and thus validates the choice of PDD model.

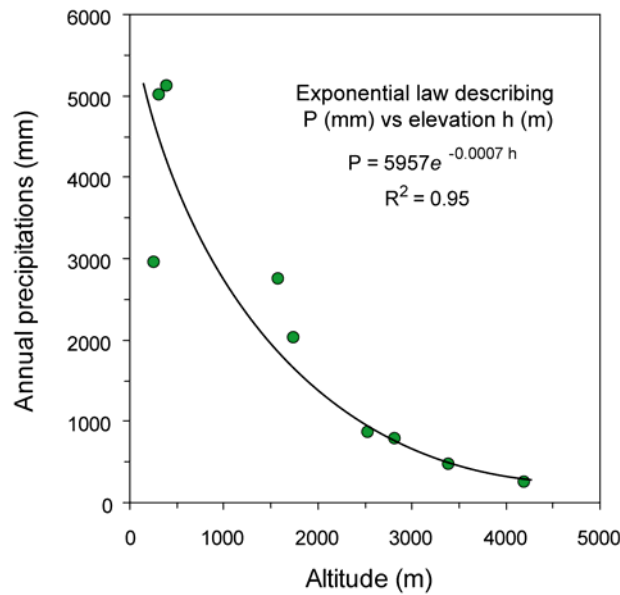


As an attempt to reconstruct the high altitude paleoclimatic conditions in Hawaii at ~16-19 (LLGM) and ~15 ka, the ice cap extent on the South West flank of Mauna Kea has been computed using a numerical ice flux model (Harper and Humphrey, 2003). This algorithm has the advantage to combine both mass-balance models (Hostetler and Clark, 2000) and influence of the local topography on the glacier geometry (see Fig. V.4A caption). The input mass-balance curve (Fig. V.4B) is estimated according to present-day vertical gradients of the climatic variables (T and P) and to the Positive-Degree-Day (PDD) method (Braithwaite and Olesen, 1985). The present temperatures are characterized by a mean lapse rate of  $5.4 \pm 0.1^\circ\text{C.km}^{-1}$  (Fig. V.5), and at first order, the total annual precipitations exponentially decrease with elevation until a minimum value  $\sim 250 \text{ mm.yr}^{-1}$  above 4000 m (Fig. V.6).

To reproduce the glacier extension at 3200 m in Pohakuloa gulch, the ELA needs to drop down to  $\sim 3800 \text{ m}$  during the local LGM (Fig. V.4B). According to the used PDD model, such ELA depression of  $\sim 1500 \text{ m}$  corresponds to a  $\sim 8^\circ\text{C}$  decrease of the temperature at Mauna Kea summit. Because of the combined effect of Big Island subsidence (50 m since the LGM) and global sea level lowering (130 m), it is reasonable to correct this cooling by  $\sim 1^\circ\text{C}$ , this yielding an actual temperature drop of  $\sim 7^\circ\text{C}$  at high altitude during the local LGM.

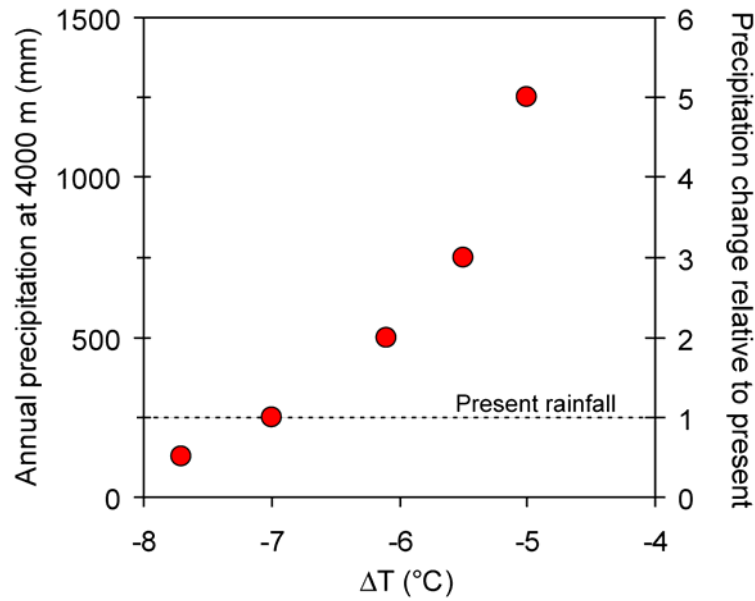


**Fig. V.5 - Modern mean annual T (°C) vs. altitude (m).** These data have been monitored over several years (up to 15 years) by the Mauna Kea weather stations ([www.ncdc.noaa.gov](http://www.ncdc.noaa.gov)). The regression line allows a present lapse rate of  $5.4 \pm 0.1^\circ\text{C.km}^{-1}$  to be calculated.



**Fig. V.6 - Modern annual precipitation (mm) vs. altitude (m).** These data have been monitored for several years by the Mauna Kea weather stations ([www.ncdc.noaa.gov](http://www.ncdc.noaa.gov)). The regressed exponential law is used as input in the PDD model.

Such a LGM cooling is estimated under the assumption of invariant precipitations. The sensitivity of the snowfall intensity on the associated cooling has been tested calculating several couples ( $\Delta T, \times P$ ) able to reproduce the ELA drop at LGM extension (Fig. V.7). This test shows that precipitation changes have a limited effect on the snowline depression. Indeed, even with 5 times higher precipitations, a temperature drop of 6°C is still required (5°C when corrected from sea level variation) to reproduce the LGM snowline. In addition, pollen record from the Oahu Island (Hawaii) suggests that the LGM atmosphere were slightly drier than the present one (Hotchkiss and Juvik, 1999). Consequently, the estimated high altitude cooling of ~7°C may reasonably be considered as a minimum value.



**Fig. V.7 – Plot of the paleoclimatic conditions couples able to reproduce the LGM glacier extent.** Such a plot of the  $>3000$  m  $\Delta T(^{\circ}\text{C})$  vs the 4000 m rainfall, allows the sensitivity of the cooling to be tested against the variations of precipitations intensity.

This estimate could however be criticized arguing that PDD methods have been mostly calibrated from high latitude glaciers, and are thus not the best suited to describe outer-tropical glaciers, for which ice melting is more sensitive to radiative budget and to sublimation than turbulent heat flux *e.g.* (Sicart et al., 2003). Available melting box ablation data (Sicart et al., 2003) or monthly mass balance (Francou et al., 2003) from glaciers of the Bolivian Andes ( $16^{\circ}\text{S}$ ) indicate, however, that ablation is well correlated to annual temperature anomalies and is compatible with a mean PDD ablation ranging from 6 to 9  $\text{mm}^{\circ}\text{C}^{-1}.\text{day}^{-1}$ .

The propagation of uncertainties associated both to the PDD model parameters, such as ablation, and to the estimate of LGM precipitations, yields a robust LGM high altitude cooling of  $7 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Such temperature decrease nevertheless remains higher than the  $\sim 3.5^{\circ}\text{C}$  cooling determined by (Hostetler and Clark, 2000) for the Mauna Kea at LGM. Since this  $\Delta T$  estimate is also obtained using a PDD model, it is hypothesized that part of the discrepancy results from the use of inappropriate precipitations values at ELA. (Hostetler and Clark, 2000) indeed used rainfalls of  $\sim 1000 \text{ mm.yr}^{-1}$  and  $\sim 1500 \text{ mm.yr}^{-1}$  for present and LGM respectively, while the present monitored value is only  $\sim 300 \text{ mm yr}^{-1}$  at 3800 m.

To conciliate an high altitude  $\Delta T$  of  $7^{\circ}\text{C}$  with the Sea Surface Temperature (SST) cooling of  $\sim 3^{\circ}\text{C}$  recorded by different proxies in Central Pacific at the LGM ( $\delta^{18}\text{O}$  (Lee and N.C., 1999) and alkenones (Lee et al., 2001), a steeper lapse rate ( $\sim 6.9 \pm 0.2^{\circ}\text{C/km}$ , while the present

value is  $5.4 \pm 0.1^\circ\text{C}/\text{km}$ ) is required. This result is compatible both with pollinic reconstructions (Hotchkiss and Juvik, 1999), (Farrera et al., 1999) and the results of atmospheric general circulation models (AGCM) (Kageyama et al., 2005), whose conclusions indicate drier tropical atmosphere and hence steeper lapse rates at LGM. It has to be noted, however, that most of AGCM experiments examined in (Kageyama et al., 2005) never yield high altitude cooling higher than  $4^\circ\text{C}$ . The  $7^\circ\text{C}$  cooling estimated here for Hawaii, as many others based on tropical glaciers (Mark et al., 2005), thus significantly challenges the ability of present AGCM to reproduce the high altitude temperatures drop during the LGM.

Finally, the PDD-ice flux model used here also indicates that the high altitude cooling had to be  $\sim 6.5^\circ\text{C}$  at 14-15 ka to allow the recessional M2a-b moraines to be deposited at  $\sim 3600$  m. This cooling value is estimated for invariant precipitations and is corrected for sea level change. The persistence of such low temperatures by  $\sim 15$  ka is more in agreement, within uncertainties, with the warming chronology monitored by the Hawaiian SST estimate of (Lee et al., 2001) (Fig. V.3A), than with a continuous late glacial warming. If true, such correlation is concordant with the conclusions of (Kageyama et al., 2005) suggesting snowline depressions are primarily controlled by the SST changes.

### **Acknowledgments**

Scott Rowland and Frank Trusdell are sincerely acknowledged for their indispensable assistance on the field, Neil Humphrey for sharing his ice-flux Matlab code. Fruitful discussions with Patrick Wagnon, Christian Vincent, Edouard Bard, Nicolas Thouveny, Sophie Sépulcre, Gilles Brocard and Guillaume Leduc helped improving the glacier mass balance modelling and the paleoclimatic interpretations. Laurent Zimmerman is thanked for his analytical assistance in the CRPG-noble gases laboratory. This work has been funded by the French CNRS-INSU program “Relief de la Terre”.



## **Chapitre VI**

### **Applications des expositions anciennes : théorie, techniques et limites**

**Ce chapitre est présenté en langue anglaise sous une forme autonome car il a fait l'objet d'un article soumis Quaternary Geochronology sur sollicitation de l'éditeur John Gosse.**

Les expositions anciennes sont enregistrées par les objets géologiques qui ont accumulé des isotopes cosmogéniques avant d’avoir été totalement isolés du rayonnement cosmique. A l’exception de la mesure des âges d’enfouissement (Granger and Muzikar, 2001), les potentialités offertes par ces enregistrements cosmogéniques particuliers n’ont été que très partiellement exploitées jusqu’à présent. Aussi, ce chapitre est-il consacré à la présentation des bases théoriques et techniques de ces nouvelles méthodes et à la discussion de leurs limites d’application. Comme il existe une grande variété de configurations géomorphologiques pouvant engendrer des expositions anciennes, il convient au préalable de définir deux cas extrêmes :

(i) les **surfaces fossiles** (Fig. VI.1), qui sont des objets n’ayant été affecté par aucun héritage cosmogénique avant l’épisode d’exposition fossile proprement dit et leur écrantage postérieur par enfouissement. Si la surface a subi une érosion négligeable pendant son exposition passée et que le temps fossile d’accumulation  $\Delta t$  peut-être estimé indépendamment (cas n°1), alors il est possible d’utiliser l’enregistrement cosmogénique comme un *paléoaltimètre* (Blard et al., 2005). Si la mesure indépendante de  $\Delta t$  n’est pas réalisable, alors la concentration en isotopes cosmogéniques peut être à l’inverse utilisée comme un *enregistrement de la durée effective de l’exposition fossile* (cas n°3). Un tel chronomètre pourrait ainsi avoir pour application directe la mesure du taux de mise en place des grandes provinces volcaniques (e.g. Trapps d’Ethiopie, Trapps du Deccan).

Enfin, si la surface a subi une érosion significative au cours de son exposition fossile, alors le signal cosmogénique peut-être utilisé pour déterminer un *taux d’érosion local* (cas n°2).

(ii) les **formations enfouies avec une composante cosmogénique héritée** résultent dans la plupart des cas de formations sédimentaires qui ont accumulé des isotopes cosmogéniques pendant leur exhumation ou leur transport avant d’être séquestrées après leur dépôt (Fig. VI.3). Si ces objets ont déjà été exploitée par plusieurs travaux pour mesurer des *âges d’enfouissement* (voir revue dans (Granger, in press)), il peuvent également constituer des traceurs de tout premier ordre des *paléo-taux d’érosion* à l’échelle des bassins versants (cas n°4) (Schaller et al., 2002).

Il faut garder à l’esprit que chacune de ces méthodes ne saurait s’affranchir d’un rigoureux examen des caractéristiques de l’objet géologique utilisé ; la justesse de la méthode étant directement dépendante de cette étape préliminaire de sélection. Les caractéristiques géomorphologiques de l’affleurement étudié doivent également faire l’objet d’une attention

particulière, ceci afin de limiter la composante cosmogénique produite par exposition récente, ou tout au moins de la déconvoluer correctement du signal fossile recherché.

De plus la précision est aussi directement liée à la qualité des méthodes analytiques et des mesures indépendantes mises en oeuvre, dont certaines, telles la radiochronométrie K-Ar (ou  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ ) voient leur imprécision augmenter avec l'âge absolu de l'objet étudié. Plusieurs simulations ont donc été réalisées pour évaluer les incertitudes globales associées à ces effets et ainsi dessiner les limites temporelles et physiques des différentes méthodes.

Leurs résultats indiquent toutefois que les objets géologiques ayant enregistrés des expositions anciennes peuvent potentiellement constituer des outils adaptés pour répondre à des problèmes aussi variées que : i) l'histoire du soulèvement cénozoïque des hauts plateaux (*e.g.* Plateau du Tibet), (ii) les forçages rétroactifs du climat et de l'érosion, ou (iii) la vitesse de mise en place des grandes provinces volcaniques (*e.g.* Trapps du Deccan).



## **Applications of ancient cosmic-ray exposures: theory, techniques and limitations**

P.-H. Blard<sup>1,2</sup>, D. Bourlès<sup>1</sup>, J. Lavé<sup>3</sup> and R. Pik<sup>2</sup>

1 Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement, CEREGE, UMR 6635 CNRS-Université Paul Cézanne, Aix en Provence, France

2 Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CRPG, UPR 2300 CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

3 Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, LGCA, UMR 5025 CNRS-Université Joseph Fourier, Grenoble, France

**Submitted to Quaternary Geochronology**

**Solicited article by Editor John Gosse for the first volume of this new journal.**

## Abstract

The potentialities offered by ancient exposures are theoretically able to address a wide range of geosciences issues, such as (i) paleoaltimetry, (ii) determination of paleoerosion rates (both at the local and catchment scales), (iii) estimate of lava flow emission rates. Based on accumulated Terrestrial Cosmogenic Nuclides (TCN), the methodology required by these applications must however rely on well defined geological targets which must verify specific conditions (*e.g.* no erosion, negligible recent exposure) and on which several independent measurements can be performed (*e.g.* independent estimate of the ancient exposure duration). In favourable conditions, a careful evaluation of the analytical limitations and a rigorous sampling strategy may nevertheless allow a useful precision to be reached, even on several million year time scales. Challenging issues might thus be assessed by these methods, as for example, (i) the uplift history of High Plateaus (*e.g.* Tibet), (ii) the forcing effect of climatic variations on erosion, or (iii) the setting time of huge magmatic provinces (*e.g.* Deccan Traps).

**Keywords:** ancient exposures ; Terrestrial Cosmogenic Nuclides (TCN) ; paleoaltimetry ; paleoerosion rates ; lava emission rates ; fossil exposed surfaces ; formations bearing inherited TCN

## 1 Introduction

The primary applications of Terrestrial Cosmogenic Nuclides (TCN) focused on quantifying exposure ages and erosion rates from carefully selected samples that have experienced simple exposure histories (see review in (Gosse and Phillips, 2001)). However, many geological objects are likely to have undergone complex exposure histories because of the variety of surface processes and time scales involved. In particular, some rocks may have experienced exposure episodes prior to being definitively shielded to cosmic rays. Dating of burial events is one of the most widely used applications of such configurations (see review in (Granger, in press)).

But the burial of previously exposed rocks also presents unique opportunities to retrieve other quantitative data. Developing new TCN applications thus requires not only improving the knowledge of TCN production systematics but also investigating the potential of natural objects that have complex exposure histories. Up to now, these ancient exposures have been poorly exploited, despite the fact that they allow several major issues in surface geosciences to be addressed. For example, (i) it is crucial to assess present and *paleoerosion rates*, to understand the feedbacks linking erosion, tectonic activity and climate (Raymo and Ruddiman, 1992), (Willett, 1999) and TCN moreover provide records on time scales (from  $10^3$  to  $10^6$  years) that are complementary to those recorded by other proxies such as sediment budget, thermochronometry (Gleadow and Brown, 2000) or thermobarometry (Philpotts, 1990). (ii) Similarly, determining *paleoelevations* is fundamental in constraining the evolution of orogens (*e.g.* (England and Houseman, 1989)) and in assessing “relief-forcing” on the atmospheric dynamic (Webster and Chou, 1980), (Molnar and England, 1990). Usual paleoaltimeters require assumptions that may affect their accuracy (Forest et al., 1999), (Garzione et al., 2000) (Sahagian and Maus, 1994). The ability to measure paleoelevations using cosmogenic nuclides may therefore provide a fully independent constrain (Brook et al., 1995), (Blard et al., 2005). (iii) Likewise, since volcanic provinces are not only the products of major geodynamics events but may also have triggered significant global changes and subsequent extinctions (Vogt, 1972) (Morgan, 1981) (Courtilot, 1999), the timing of the Continental Flood Basalts (CFB) emplacement is one of the most debated issues in Earth sciences (see review in (Courtilot and Renne, 2003)). TCN accumulated on the surfaces of buried flows offer the ability to assess lava emission rates and thus to add constraints on existing methods such as magnetostratigraphy (*e.g.* (Rochette et al., 1998)) or radiochronometry (*e.g.* (Coulie et al., 2003)).

The goal of the present study is thus to present the theoretical basis and to discuss the limits of such applications based on ancient exposures.

## 2 Theoretical basis

The potential applications described and discussed in this study rely on rocks that have been exposed to cosmic rays and have accumulated TCN in the past, before being suddenly sequestered and shielded from irradiation. Considering these ancient exposure histories, two opposite limit cases have to be distinguished, namely (i) fossil exposed surfaces and (ii) formations bearing inherited TCN. These two endmembers are precisely defined in the following, both leading to specific and distinct TCN applications. The described methodologies however require different hypotheses and independent estimates of parameters that are summarized in [Table VI.1](#).

Type of geological target	Variable of interest	Application	Studied case	$\Delta t$	Age of burial ( $t_2$ )	$\varepsilon$	$P$	Inherited component ( $C_{in}$ )
<i>Fossil exposed surface</i>	$P$	Paleoelevation	1	measured	measured	$\sim 0$	?	$\sim 0$
<i>Fossil exposed surface</i>	$\varepsilon$	In situ paleoerosion rate	2	measured (or -)	measured	?	estimated	$\sim 0$
<i>Fossil exposed surface</i>	$\Delta t$	Duration of paleo-exposure	3	?	measured	$\sim 0$	estimated	$\sim 0$
<i>Formation bearing inherited TCN</i>	Age of burial ( $t_2$ )	Dating of a burial time by differential radioactive decay	4	-	?	-	-	?
<i>Formation bearing inherited TCN</i>	$\varepsilon$ (deduced from $C_{in}$ )	Mean paleoerosion rate of a basin	5	-	measured	$\sim 0$	estimated	?

? = unknown to be determined by the method

$\sim 0$  = hypothesized from field arguments as being null or negligible

- = unnecessary or irrelevant determination

estimated = estimated from independent arguments

**Table VI.1 – Measurements or assumptions required by both geological endmembers targets (Fossil exposed surfaces and formations bearing inherited TCN) for each applications of ancient exposures.**

## 2.1 Fossil exposed surfaces (cases 1, 2 and 3)

### 2.1.1 Definitions

A *fossil exposed surface*, is here defined as any surface which has experienced (i) a simple single exposure history before (ii) being suddenly shielded by the emplacement of any thick layer (Fig. VI.1). This sudden shielding must not destroy the structure of the previously exposed surface. Moreover, for the applications presented here, the condition of no TCN inheritance is required, *i.e.* no prior exposure affected the surface material before the initiation of the fossil exposure episode. Formations constituted of *autochthonous* materials are more likely to fill this condition as they are often generated by geologic events preventing any inheritance (*e.g.* cooling of lava flows, metamorphic re-crystallisation,...). More particularly, volcanic environments appear to be well suited targets since the exposure episode of a flow surface is initiated by the cooling of the lava. On the contrary, environments consisting of *allochthonous* materials (*e.g.* glacial or fluvial deposits, alluvial fans,...) result from transport of erosional products and are thus more likely to bear inherited TCN. However, assuming a roughly uniform TCN inheritance in *allochthonous* formations, a suitable sampling strategy may allow this undesirable component to be determined (see the methodology described in [\(Hancock et al., 1999\)](#)).

For any study based on fossil exposed surfaces, the field strategy has to face the problem of the rocks exhumation before sampling. The ideal case is a recent excavation of the fossil surface by human activity (*e.g.* road construction, caving for buildings), this configuration being the most favourable to avoid modern exposure. Nevertheless, in reality, it is necessary to rely on natural exhumation processes (*e.g.* sea cliff retreat, collapses or volcanic explosions) to obtain samples, that are thus more likely to have significant modern exposure, thereby contaminating the fossil signature.

To correctly unravel the fossil component,  $C_{\text{fossil}}$ , from the total measured concentration,  $C_{\text{total}}$ , it is thus necessary to estimate the recent concentration,  $C_{\text{shield}}$ , accumulated since the shielding of the fossil surface:

$$C_{\text{fossil}} = C_{\text{total}} - C_{\text{shield}} \quad (1)$$

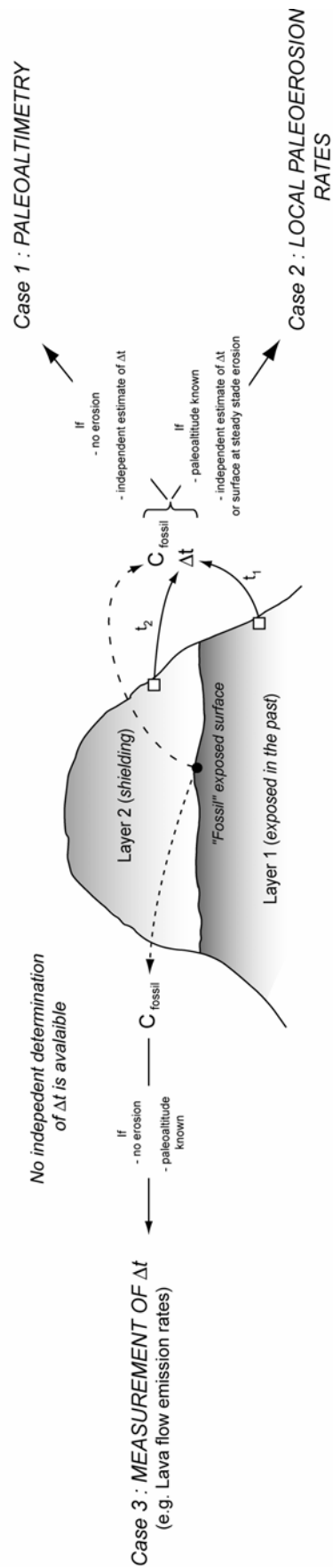
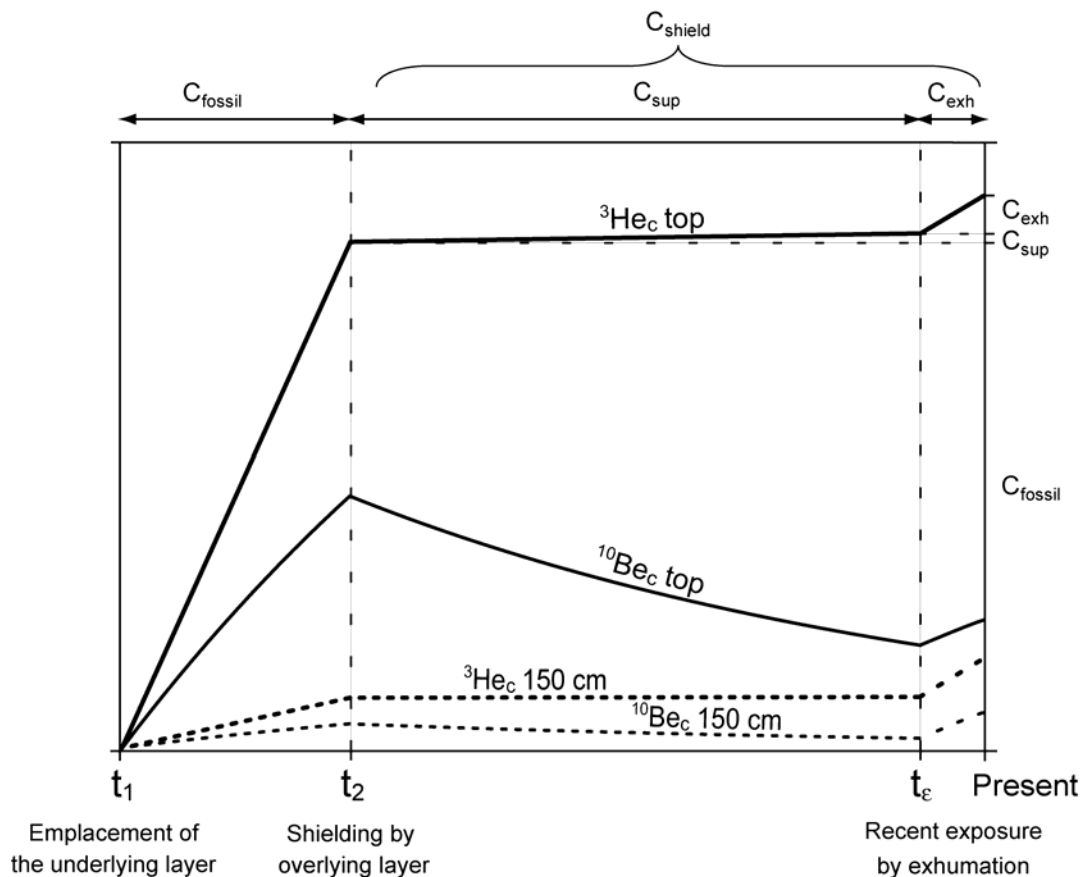


Fig. VI.1 – Theoretical scheme of the potentialities offered by fossil exposed surfaces (cases 1, 2 and 3)

$C_{\text{shield}}$  may have two origins (Fig. VI.2): (i) production through the overlying shielding layer ( $C_{\text{sup}}$ ). If this shielding layer is thick enough ( $\sim$  several meters) it is reasonable to assume that  $C_{\text{sup}}$  is negligible, this hypothesis being particularly pertinent for Quaternary records. (ii) build-up during the paleosurface exhumation by natural process ( $C_{\text{exh}}$ ). This component can however be evaluated directly, sampling either the cliff several meters below the paleosurface (below the neutron penetration depth  $\sim 2$  m), or the base of the overlying flow, and assuming the speed of retreat is homogeneous over the whole cliff.



**Fig. VI.2 – Theoretical evolution of  $^3\text{He}$  and  $^{10}\text{Be}$  concentrations in fossil exposed surfaces (modified from (Blard et al., 2005)).**

The history of a fossil exposed surface follows successive steps:

- 1) Emplacement of the underlying layer at  $t_1$  and accumulation of TCN ( $C_{\text{fossil}}$ ) until its shielding by the overlying layer at  $t_2$ . The applications are based on this fossil cosmogenic record. (*N.B.: The curve presented here assumes no erosion has affected the surface during the fossil exposure.*)
- 2) From  $t_2$  to  $t_e$ , limited accumulation of TCN, because of the superior flow shielding. However, in spite of shielding, muonic contribution can be significant for million years exposure ( $C_{\text{sup}}$ ). Radioactive decay ( $T_{1/2} = 1.5 \cdot 10^6$  yr) of  $^{10}\text{Be}$  is a major limitation that prevents preservations of the fossil signal over several million years.
- 3) Finally, exhumation of the lava layers from cliff collapse may generate a new exposure to cosmic rays from  $t_e$  to present ( $C_{\text{exh}}$ ).

The recent component  $C_{\text{shield}}$  is the result of  $C_{\text{sup}}$  and  $C_{\text{exh}}$  ( $C_{\text{shield}} = C_{\text{sup}} + C_{\text{exh}}$ ), as explained in section 2.1.1.

### 2.1.2 Potential applications

(Lal, 1991) solved the equation of TCN production for an exposed surface submitted to diffusive erosion. This can be adjusted to the case of a fossil exposure. The surface concentration  $C_{fossil}$  of a radioactive TCN is thus:

$$C_{fossil} = \left[ \frac{P}{\lambda + \rho \cdot \varepsilon / \Lambda} \cdot \left( 1 - e^{-(\lambda + \rho \cdot \varepsilon / \Lambda) \cdot \Delta t} \right) \right] \cdot e^{-\lambda \cdot t_2} \quad (2)$$

, where  $\rho$  (g.cm<sup>-3</sup>) is the main density of the target rock,  $\Lambda$  (g.cm<sup>-2</sup>) is the absorption length,  $\varepsilon$  (cm.yr<sup>-1</sup>) is the erosion rate,  $\Delta t$  (yr) =  $t_1 - t_2$  is the duration of the fossil exposure between its initiation at  $t_1$  and its sudden shielding at  $t_2$  (Fig. VI.1).

For stable TCN (e.g. noble gases <sup>3</sup>He or <sup>21</sup>Ne), this equation simplifies as:

$$C_{fossil} = \frac{P \cdot \Lambda}{\rho \cdot \varepsilon} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{\rho \cdot \varepsilon \cdot \Delta t}{\Lambda}} \right) \quad (3)$$

The nuclear stability of TCN noble gases represents an advantage over radioactive TCN, which are limited by their radioactive instability. Indeed, in the specific case of long time records ( $t_2 \gg \ln 2 / \lambda$ ) radioactive TCN will have decayed below detectable concentrations (Fig. VI.2).

Once  $C_{fossil}$  has been properly determined, the ability to independently measure, or otherwise, the duration of the fossil exposure,  $\Delta t$ , will distinguish different cases, each of them leading to different applications (Fig. VI.1, Table VI.1):

#### (a) Paleoaltimetry (case 1)

This case requires that  $\Delta t$  can be independently determined with reasonable precision. The most direct determination of  $\Delta t$  ( $\Delta t = t_1 - t_2$ ) is the absolute dating of both the exposure initiation ( $t_1$ ), and the surface shielding ( $t_2$ ). To achieve such an evaluation of  $\Delta t$ , volcanics often present good candidates. Indeed, lava layers are well suited for absolute dating by radiometric methods, (e.g. K-Ar, <sup>14</sup>C on embedded organic matter, thermoluminescence,...). Moreover, in these environments, the fossil exposure is characterized by a simple scheme, the



initiation of exposure,  $t_1$ , corresponding to the cooling of the underlying flow, and the shielding,  $t_2$ , by the emplacement of a new flow overlying the surface.

Once  $\Delta t$  and  $C_{\text{fossil}}$  are determined independently, two unknowns then remain in equation 2 (or 3): the erosion rate  $\varepsilon$  ( $\text{cm.yr}^{-1}$ ) and the production rate,  $P$  ( $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ). The ability to independently determine these parameters conditions the type of applications that are achievable.

In some specific and favourable outcropping conditions, surfaces of lava flows may exhibit features than can be used for a qualitative evaluation of erosion during the fossil exposure. If *pahoehoe* ropes or tumulus are still present at the surface of the underlying flow, negligible erosion is indeed likely. The use of these geomorphic criteria is thus primordial and must be considered in the sampling strategy of the fossil surface.

Equation 2 (or 3) can then be solved to determine the local TCN production rate  $P$  ( $\text{at.g.yr}^{-1}$ ). For stable TCN (equation 2), this no erosion assumption leads to:

$$P = \frac{C_{\text{fossil}}}{\Delta t} \quad (4)$$

At first order,  $P$  depends on the geographical position (latitude and altitude) of the sampling site (Lal, 1991), (Dunai, 2000), and on the past fluctuations of the geomagnetic field. The Quaternary paleomagnetic fluctuations are however documented with sufficient precision and accuracy to be used as robust input data (Dunai, 2001). Once this geomagnetic correction performed, the value of so-yielded  $P$  is thus only dependent on the geographic position during the fossil exposure episode. The production rate variations induced by latitude changes may reasonably be considered negligible on the investigated timescale (few Myr). Such a determination of  $P$  then allows the mean *paleoelevation* during the fossil exposure to be calculated. As a first order simplification (Dunai, 2000), the relation linking the atmospheric depth to  $P$  is:

$$z_h = z_0 - \Lambda_{\text{atmo}} \cdot \ln(P/P_0) \quad (5)$$

, where  $z_h$  ( $\text{g.cm}^{-2}$ ) is the difference in air pressure between sea level and the altitude  $h$ ,  $z_0 = 1013.25 \text{ g.cm}^{-2}$  is the sea level pressure,  $\Lambda_{\text{atmo}}$  ( $\text{g.cm}^{-2}$ ) is the atmospheric attenuation length and  $P_0$  the sea level production rate. The appropriate atmosphere law can thus be used

to convert  $z_h$  to elevation (Lide, 1999). Under the conditions of (i) accurate determination of  $C_{fossil}$  and  $\Delta t$ , and (ii) negligible erosion, fossil exposed surfaces can thus be exploited as archives of past elevations.

*(b) Local paleoerosion rates (case 2)*

On the other hand, some fossil exposed surfaces may exhibit geomorphic criteria (no ropes, thick paleosoil,...) indicative of erosion during the fossil exposure episode. In such cases, equations 2 (or 3) may then be solved for the  $\varepsilon$  term, provided there is an independent estimate of the past production rate  $P$ . Consequently, environments that have not suffered major vertical motion (uplift or subsidence) must be favored. This so-calculated *paleoerosion rate*  $\varepsilon$  is the mean erosion that has affected the sampled surface during its fossil exposure. The geomorphologic significance of a so-yielded  $\varepsilon$  is a local paleoerosion rate, as opposed to erosion rates determined on the scale of a catchment (see 2.2.2.a).

It also has to be highlighted that, if some geomorphologic or geochemical arguments suggest that the fossil surface has reached steady-state, *i.e.*  $\Delta t \gg 1/(\lambda + \varepsilon\rho/\Lambda)$ , the knowledge of  $\Delta t$  is no longer required to determine  $\varepsilon$ , because equation (2) simplifies as :

$$\varepsilon = \frac{\Lambda}{\rho} \left[ \frac{P}{C_{fossil}} - \lambda \right] \quad (6)$$

In this steady-state configuration, any eroded paleosurface (either in volcanic or sedimentary environments) will be suitable to determine  $\varepsilon$ , since  $\Delta t$  is not involved. This specific case therefore extends the ability to determine local paleoerosion rates to a great variety of geomorphologic configurations and environments. As an example, any substratum (either sedimentary or crystalline) whose surface that had been at steady state erosion during its fossil exposure might be used to retrieve local paleoerosion rates (Table VI.2), provided the age of the shielding is measurable.

*(c) Measurement of the fossil exposure duration ( $\Delta t$ ) (case 3)*

For many cases of fossil exposure, the duration  $\Delta t$  can not be measured independently, either due to the absence of any datable material in the investigated objects or because of insufficient precision of the available dating methods. The first case may for example be

encountered in sedimentary environments bearing no organic matter while the second is typical of volcanic series characterized by high eruptive rates, *i.e.* with a low recurrence time ( $< 1$  kyr) between successive eruptions. However, if other parameters, namely the erosion and the past production rate  $P$  can be independently estimated, measurement of  $C_{\text{fossil}}$  can theoretically be used in equation 2 (or 3) to compute  $\Delta t$  (yr). This is the opposite thinking of those developed in cases (1) and (2). However, this application (case 3) of fossil TCN records requires negligible erosion of the surface during the exposure episode, this condition being necessary to avoid underestimating  $\Delta t$ .

A notable application can thus be the characterization of recurrence times of cyclic events, using, *e.g.* climatic terraces, lacustrine deposits or superimposed lava flows. This approach represents an interesting alternative for constraining lava emission rates, particularly where  $\Delta t$  timescales are lower than the resolution of existing methods ( $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$ , magnetostratigraphy, ...).

<i>Fossil exposed lavas surfaces of volcanic environments</i>	<i>Sedimentary formations (Fluvial terraces, deltas, marine sediments, )</i>	<i>Fossil steady state surface of cristalline or sedimentary substratum shielded by a datable lava flow</i>
$^3\text{He}$ , $^{21}\text{Ne}$ in olivines and pyroxenes <i>Paleoaltimetry (case 1)</i> <i>Local paleoerosion rates (case 2)</i> <i>Lava emission rates (case 3)</i> <b><u>unlimited</u></b>	$^{10}\text{Be}$ in quartz <i>Watershed paleoerosion rates (case 4)</i> <i>Measurement of <math>Dt</math> (case 3) if fossil surface and <math>C_{in} \sim 0</math></i>  $^{21}\text{Ne}$ in quartz <i>Watershed paleoerosion rates (case 4)</i> <i>Measurement of <math>Dt</math> (case 3) if fossil surface and <math>C_{in} \sim 0</math></i> <b><u>unlimited</u></b>  $^3\text{He}$ in olivines, pyroxenes <i>Watershed paleoerosion rates (case 4)</i> <i>Measurement of <math>Dt</math> (case 3) if fossil surface and <math>C_{in} \sim 0</math></i> <b><u>unlimited</u></b>  2 TCN isotopes with different half lives <i>Dating of burial events (case 5)</i> <b><u>from ~40 ka to several Ma</u></b>	$^{10}\text{Be}$ in quartz <i>Local paleoerosion rates (case 2)</i> <b><u><math>\leq 8 \text{ Ma}</math></u></b>  $^{21}\text{Ne}$ in quartz <i>Local paleoerosion rates (case 2)</i> <b><u>unlimited</u></b>  $^3\text{He}$ in olivines, pyroxenes <i>Local paleoerosion rates (case 2)</i> <b><u>unlimited</u></b>
$^{36}\text{Cl}$ in whole rocks or in Ca/K rich phenocrysts <i>Paleoaltimetry (case 1)</i> <i>Local paleoerosion rates (case 2)</i> <i>Lava emission rates (case 3)</i> <b><u><math>\leq 1.5 \text{ Ma}</math></u></b>		
$^{21}\text{Ne}$ in quartz <i>Paleoaltimetry (case 1)</i> <i>Local paleoerosion rates (case 2)</i> <i>Lava emission rates (case 3)</i> <b><u>unlimited</u></b>		
$^{10}\text{Be}$ in quartz <i>Paleoaltimetry (case 1)</i> <i>Local paleoerosion rates (case 2)</i> <i>Lava emission rates (case 3)</i> <b><u><math>\leq 8 \text{ Ma}</math></u></b>		

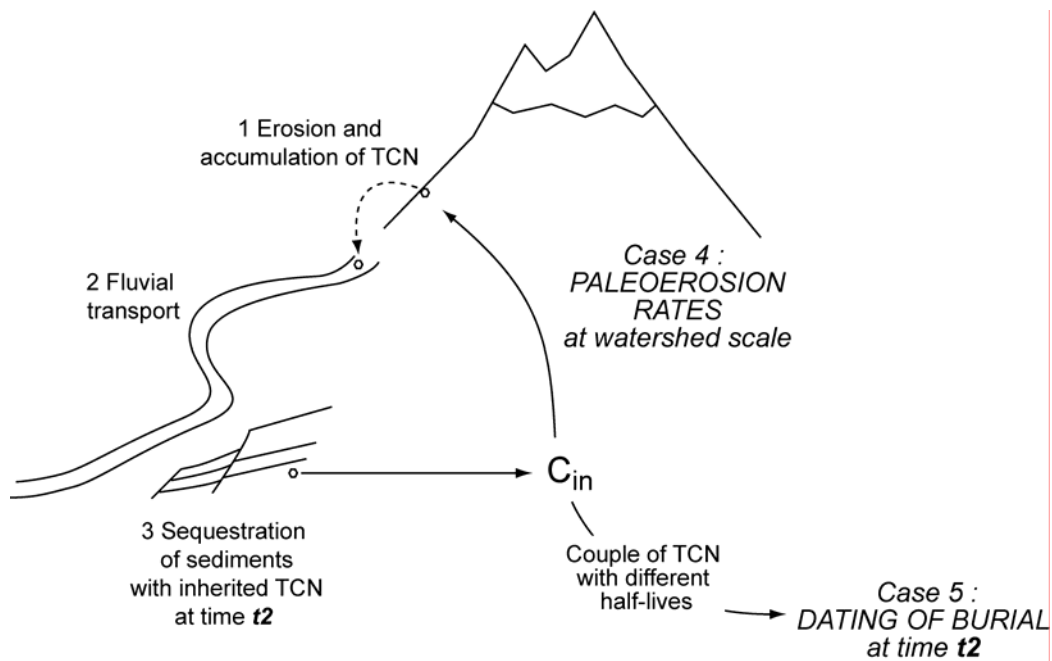
The maximum **time range** of the system is arbitrary chosen as equal to 5 half lives of the considered TCN.

**Table VI.2 – Summary of the applications that can theoretically be achieved by the main TCN systems within different formations**

## 2.2 Formations bearing inherited TCN (cases 4 and 5)

### 2.2.1 Definitions

The targets considered here correspond to the opposite limit case of sequestered exposures. Formations bearing inherited TCN before burial are indeed made of materials which have accumulated TCN during their exhumation by erosion and that have been subsequently transported, deposited and shielded from cosmic rays. Consequently, the geological formations satisfying such criteria are mostly represented in sedimentary environments (Fig. VI.3).



**Fig. VI.3 – Theoretical scheme of potentialities offered by formations bearing inherited TCN (cases 4 and 5)**

### 2.2.2 Potential applications

#### (a) Paleoerosion rates of a paleowatershed (case 4)

It has been demonstrated (Brown et al., 1995) (Clapp et al., 2000) (Riebe et al., 2000) (Riebe et al., 2000) (Matmon et al., 2003) (Niemi et al., 2005) that TCN in river sediments allow erosion rates of entire drainage basins to be quantified over time scales ranging from  $10^3$  to  $10^6$  yr, assuming the conditions of steady-state erosion are verified (Lal, 1991). When

such sedimentary material is sequestered and buried from cosmic-rays in river or marine deposits, measuring their TCN concentrations may thus yield paleoerosion rates, providing that the production rate  $P$  integrated over the whole catchment and the age of the sampled deposit  $t_2$  (Fig. VI.3 ; Table VI.2) are known.

In order to estimate the inherited component,  $C_{in}$ , the TCN concentration accumulated after deposition of the constituent material,  $C_{shield}$ , has to be subtracted from the total measured concentration,  $C_{total}$ :

$$C_{in} = C_{total} - C_{shield} \quad (7)$$

The best strategy permitting  $C_{shield}$  to be neglected, is to sample, when possible, several meters below the surface. Otherwise, measurement of the sampling depth allows a maximum value for  $C_{shield}$  to be calculated (Schaller et al., 2002).

For a radioactive TCN, the equation used to derive a paleoerosion from  $C_{in}$  is:

$$\varepsilon = \frac{\Lambda}{\rho} \left[ \frac{P}{C_{in} \cdot e^{\lambda \cdot t_2}} - \lambda \right] \quad (8)$$

, where  $\lambda$  ( $\text{yr}^{-1}$ ) is the disintegration constant of the TCN,  $\Lambda$  ( $\text{g.cm}^{-2}$ ) is the attenuation length,  $\rho$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) the density of the eroded substratum,  $t_2$  (yr) the age of the sediment deposit (Fig. VI.3 ; Table VI.2) and  $P$  ( $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ) the neutronic production rate of the used nuclide. The muonic production is not considered in this equation. Because routinely measured radioactive TCN ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ) have half lives shorter than 1.5 Myr ( $^{10}\text{Be}$  having the longest half-life, with  $T_{1/2} = 1.5$  Myr), their use is limited to records younger than a few million years (Table VI.2).

On the contrary, stable TCN, such as the noble gases  $^3\text{He}$  and  $^{21}\text{Ne}$ , theoretically allows determination of paleoerosion rates over significantly longer time scales, even if the sediment sequestration occurred several million years. However, the use of these stable TCN requires independent verification that the studied sediments have not been reworked several times.

For stable TCN, the equation used to derive  $\varepsilon$  simplifies in:

$$\varepsilon = \frac{\Lambda}{\rho} \cdot \frac{P}{C_{in}} \quad (9)$$

*(b) Dating burial events (case 5)*

If sediments containing inherited TCN are suddenly buried, concentrations of each radionuclide will decrease at different rates. This property is the basis of the method used to date burial events. Measurement of two different TCN in the same buried mineral phase may thus theoretically be used to compute the age of shielding to cosmic rays. The groundwork for this method has been developed by (Lal, 1991). Up to now, the couple  $^{10}\text{Be}$  -  $^{26}\text{Al}$  in quartz has mostly been used (*e.g.* (Granger et al., 1997)), which allows dating of burial events aged between 100 kyr and few Ma, but this time window may theoretically be extended using a combination of other nuclides with different half lives. Recent articles by (Granger and Muzikar, 2001) and (Granger, in press) discuss in detail the technical aspects, the conditions of use and the limitations of these burial dating methods, therefore this TCN application will not be developed further.

### **3 Examples of applications**

The potential applications of TCN produced during ancient exposure histories have to be evaluated on well-constrained natural targets. In the case of ancient exposures, this stage of development has only been achieved for a limited number of natural cases (Libarkin et al., 2002) (Schaller et al., 2002) (Blard et al., 2005). The present section summarizes the lessons learnt from these test studies.

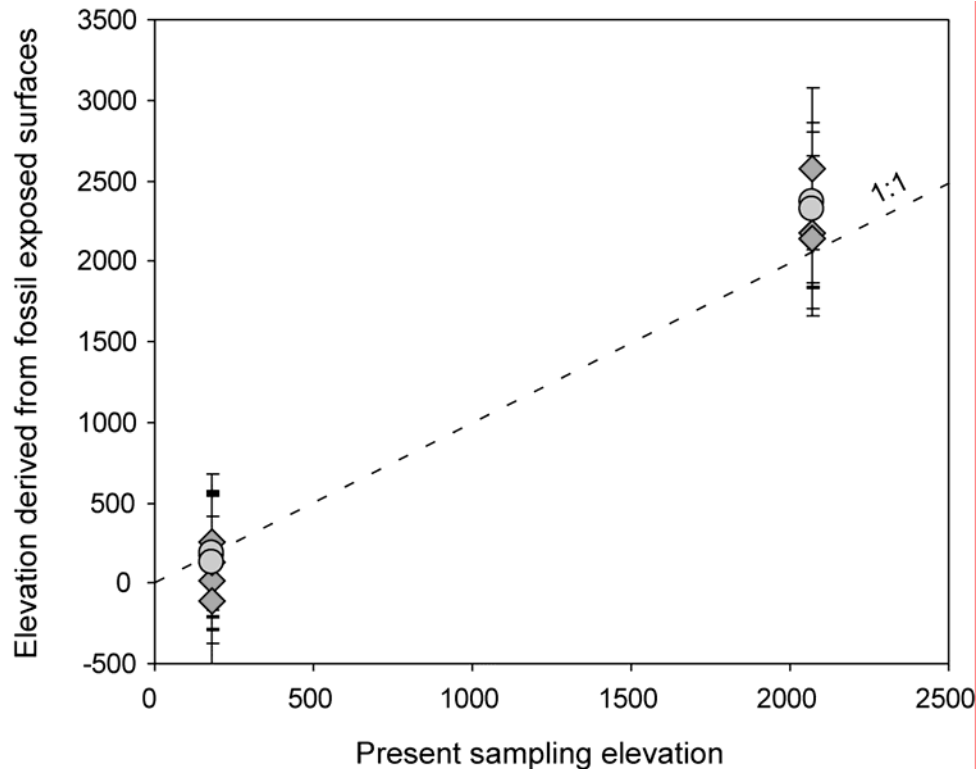
#### **3.1 Applications of fossil exposed surfaces**

##### **3.1.1 Testing the paleoaltimetry method (case 1) on fossil exposed basalts of Mount Etna (Blard et al., 2005)**

To assess both the accuracy and the precision of the paleoaltimetry method (case 1, section 2.1.2.a), (Blard et al., 2005) measured TCN in fossil exposed basaltic flows of Mount Etna volcano (Sicily, Italy) that were independently dated using the K-Ar method (Cassignol and Gillot, 1982).

As the TCN used in this study is the noble gas  $^3\text{He}$ , it was necessary to select flows containing olivines and/or clinopyroxenes, for which measurement of cosmogenic  $^3\text{He}$  is well established (Kurz, 1986), (Cerling and Craig, 1994). Moreover, these mineral phases are characterized by low helium diffusivity ( $D < 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at  $900^\circ\text{C}$ ), making them the best

suited phases to quantitatively retain cosmogenic  $^3\text{He}$ . This characteristic is particularly important because the emplacement of the overlying flow induces consequent heating of the underlying surface ( $> 600^\circ\text{C}$ ) during few hours. This potential drawback of the method was thus also tested in this study. Two sites satisfying all the required criteria were selected and sampled at elevations of 190 m (Simeto terraces) and 2070 m (Piano Della Lepre). The outcrops conditions were natural cliffs eroded by collapse of meter-sized blocks, suggesting that the contribution of recently accumulated TCN,  $C_{\text{shield}}$ , is limited. To evaluate its contribution, the cliffs were sampled several meters below the paleosurfaces (as suggested in section 2.1.1 above). The fossil exposure intervals, deduced from K-Ar dating, last from  $49\pm7$  to  $21\pm2$  ka (*i.e.* a fossil exposure duration of  $28\pm7$  ka) and from  $20\pm1$  to  $10\pm3$  ka (*i.e.* a fossil exposure duration of  $10\pm3$  ka), for both sites, respectively. Mount Etna was selected because elevation changes are supposed to be limited ( $< 100$  m) since the end of these fossil exposure episodes, thereby allowing a direct assessment of the method accuracy. For both paleosurfaces investigated, the cosmogenic-derived elevations and the present-day sampling altitudes are not significantly different, all the data points belonging to the 1:1 line within  $1\sigma$  analytical uncertainties (Fig. VI.4). These results from Mount Etna volcano more particularly indicate that (i) the geomorphic criteria retained to select uneroded surfaces are pertinent; (ii) the loss of cosmogenic  $^3\text{He}$  induced by the heating of the overlying flow is insignificant. It is also interesting to highlight that the recent exposure component,  $C_{\text{shield}}$ , is undetectable for one site and is lower than 15% of  $C_{\text{total}}$  for the other one. The imprecision ( $1\sigma$ ) attached to the calculated elevations are  $\leq 500$  m. These values integrate total analytical  $1\sigma$  uncertainties attached to the determination of  $^3\text{He}$  and K-Ar dating. However, these uncertainties are expected to increase for samples several million years old. The mechanisms involved and the so-induced limitations of the method are discussed in details in the following (section 4.2.1).



**Fig. VI.4 – Comparison between elevations derived from fossil exposures and sampling altitudes: an example from Mt Etna volcano.**

These data from (Blard et al., 2005) are from two different sampling sites of Pleistocene superimposed lava layers of Mt Etna volcano (see section 3.1.1). The used TCN system is  $^3\text{He}$  measured within olivines (○) and clinopyroxenes (◇) and the independent measurement of  $\Delta t$  is yielded by K-Ar dating of the lava flows. Analytical uncertainties are  $1\sigma$ .

### 3.1.2 Measuring local paleoerosion rates (case 2) using the fossil exposed surface of Fish Canyon Tuff (Libarkin et al., 2002)

The work of (Libarkin et al., 2002) focused on the fossil exposed surface of the Fish Canyon Tuff, a regional ignimbrite erupted ~28 Ma ago in the San Juan Volcanic Field of Colorado. This work was the first attempt to measure ancient TCN within a fossil exposed surface. Moreover, it is up to now the oldest terrestrial target investigated for cosmogenic measurement. The authors chose to measure cosmogenic  $^{21}\text{Ne}$  in quartz, which is abundant in the Fish Canyon Tuff. A stable TCN such as  $^{21}\text{Ne}$  is required in order to permit the preservation of a fossil exposure signal over so long a time scale. The reliability of  $^{21}\text{Ne}$  measurement in quartz has moreover been demonstrated by several studies (*e.g.* (Staudacher and Allegre, 1991) (Niedermann et al., 1994) (Schafer et al., 1999)).

The Fish Canyon Tuff is overlain by the Carpenter Ridge Tuff. The time interval between the respective settings of these two formations has been determined by  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  analysis on single sanidine phenocrysts (McIntosh, 2001). Dating of these two lava layers



yielded weighted mean analytical ages of  $27.835 \pm 0.011$  and  $27.334 \pm 0.013$  Ma, respectively. This relative dating method allowed authors to derive duration of  $506 \pm 13$  kyr for the fossil exposure episode. The main difficulty encountered in this study is the correction from the recent exposure component,  $C_{\text{shield}}$ , which is more than 50% of the total cosmogenic  $^{21}\text{Ne}$  measured in the quartz of the fossil surface. This high modern exposure correction is one of the main uncertainties, since it is based on the assumption that the recent exposure is homogeneous for the outcropping section of the Fish Canyon Tuff.

Independent constraints on elevations are necessary to estimate the paleoproduction rate, and to yield paleoerosion rates. Studies on the uplift of Colorado Rockies, indicate that, 28 Ma ago, the Fish Canyon Tuff was either at sea level (Davis, 1991) or at 2500 m (Gregory and Chase, 1992) (Meyer, 1992).

The  $^{21}\text{Ne}_{\text{fossil}}$  concentrations measured on the paleosurface imply mean paleoerosion rates of  $\sim 5$  and  $30 \text{ m.Myr}^{-1}$  during the  $506 \pm 13$  kyr exposure duration, for paleoelevations of 0 and 2500 m, respectively.

These values are not significantly different from the erosion rates of  $22 \pm 7 \text{ m.Myr}^{-1}$  derived from cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  measurement in catchments close to Boulder Creek (Colorado) (Dethier and Lazarus, in press). Although it is likely that, 28 Ma ago, temperatures and precipitations were different from present day values, this agreement suggests that the values inferred from fossil exposure are realistic. The approach described here may thus be considered as relevant in order to evaluate paleoerosion rates over million year time scales.

It should be pointed out that, for an exposure time of 500 kyr, a surface submitted to such erosion rates will have anyhow reached steady-state. In this case, precise and accurate knowledge of  $\Delta t$  was thus not essential for estimating erosion rate from the surface of the Fish Canyon Tuff. More generally, this observation highlights that precise estimates of  $\Delta t$  are not necessarily crucial for studies investigating local paleoerosion rates. This implies that this application is not strictly limited to datable superimposed lava flows, but is on the contrary applicable to a large panel of environments presenting fossil surfaces.

### **3.2 Applications of formations bearing inherited TCN – measuring paleoerosion rates of a whole catchment (case 4) (Schaller et al., 2002)**

As described in section 2.2.2, another method allowing determination of paleoerosion rates is that using sequestered sediments bearing inherited TCN (case 4). The first attempt to apply such a method is the study by (Schaller et al., 2002) who analyzed cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  in river quartz from abandoned terraces along the Allier and Dore Rivers (France) and the Meuse River (the Netherlands). The depositions ages of these terraces are constrained by  $^{14}\text{C}$  ages and range from  $\sim 30\,000$  to 200 years. For such young records and given the subdued regional tectonic activity, paleocatchment geometry and elevation can be assumed as similar as present ones. The paleoerosion rates inferred measuring the inherited  $^{10}\text{Be}$  concentrations range between 40 and 70  $\text{m.Myr}^{-1}$  for the Allier and Dorne rivers and do not show any time dependence. These rates are not only comparable with those derived from the TCN concentrations measured within modern sand fraction of bedloads (Schaller et al., 2001) but also with the paleorates estimated from the Lac Chambon sediments record (Schaller et al., 2002).

## **4 Discussion - Geological and analytical limitations**

### **4.1 Geological constrains - Availability of suited geological targets**

Up to now, the measurement of each TCN is restricted to a limited number of mineral phases (see review in (Gosse and Phillips, 2001)). These restrictions are either due to: (i) physical constrains, *e.g.*, high diffusivity of He in quartz ( $>10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  at  $30^\circ\text{C}$ , (Shuster and Farley, 2005)) hampers quantitative conservation of cosmogenic  $^3\text{He}$  over geological time scales; (ii) analytical limitations, *e.g.*, the high level of meteoric  $^{10}\text{Be}$  (up to  $10^4$  higher than the in situ component) limits the ability to unravel properly the in situ variety to low alterable phases, as quartz, and requires to improve the cleaning routines for other minerals; (iii) poor knowledge of the production rate.

These limitations, considered together with other geological constrains (time scales, capacity to date the investigated layers, significant modern exposure,...) thus imply a very

careful selection of the formations devoted to assessment of each specific issue. In [Table VI.2](#) are presented the respective field of applications for the ancient exposures configurations that are mostly encountered in nature. For example, as explained in section 2, fossil exposed surfaces of volcanic environments are more suited to record paleoelevations, while fluvial terrace materials are on the contrary more favourable to bear inherited TCN, archives of paleoerosion rates. The mineralogy of the formation also determines the choice of the TCN system, and thus constrains the time scale on which ancient exposures may be exploited ([Table VI.2](#)).

By definition, methods based on past exposures moreover need to know the secondary neutron flux over the time scales investigated (up to few Myr). This first requires knowing the variations of the primary galactic cosmic ray flux. The assumption of an almost constant primary flux within the last 10 Myr has not been challenged by studies devoted to the history of extra-terrestrial cosmogenic nuclides production in meteorites ([Caffee et al., 1988](#)), ([Vogt et al., 1990](#)). Secondly, the modulation of the secondary neutron flux is governed by the instabilities of the Earth system parameters, namely the fluctuations of both the geomagnetic field ([Dunai, 2001](#)) and the atmospheric pressure ([Stone, 2000](#)).

To assess the effects of magnetic variations, independent records of the Earth dipole intensity can be used to estimate the effective production rates, using specific polynomial factors ([Masarik et al., 2001](#)) ([Dunai, 2001](#)). This correction are maximal at low altitudes but nonexistent at high latitudes ( $>50^\circ$ ), where the cutoff rigidity remains constant (0 GV). In the  $0\text{-}10^\circ$  latitudes range, the dipole intensity variations lead to a TCN production increase ranging from 15 to 20% for integrated exposure times between 50 and 800 ka ([Dunai, 2001](#)).

However, the ancient exposures may have occurred during short durations ( $<50$  kyr) anytime in the past, and consequently, do not benefit of the smoothing effect of a continuous exposure ending in present. For example, at  $0^\circ$  and 4000 m, for an exposure window of 50 kyr that actually occurred  $\sim 850$  ka, the mean neutron flux had been more than 1.5 times higher than the present flux ([Blard et al., 2005](#)). Such a systematic deviation of 50% can nevertheless be considered as the maximal error associated to a poor estimate of the past production rate. For studies based on ancient exposures, especially those focusing on low latitude ( $<50^\circ$ ) sites and short past exposures ( $<50$  kyr), accurate and precise estimates of both the moment and the duration of the past exposure are thus essential to properly estimate the correct effective production rate.

The variations of atmospheric pressure in the past can also induce significant changes of the production rates. A constant 2% variation from the mean sea level value of 1013.25

$\text{g.cm}^{-2}$  (hPa) generates a production rate shift of  $\sim 19\%$  (Stone, 2000). During Quaternary, the atmospheric pressure fluctuations are mainly controlled by the glacial interglacial changes. However, (Melieres et al., 1991) pointed out that these glacial/interglacial pressure changes might be lower than 2 hPa at sea level, corresponding to a production rate variation lower than 2%. Although independent records of past air pressures are poor, these considerations must not be neglected when using ancient exposures.

## 4.2 Detection limits and uncertainties

*N.B.: In the following, the detection limit of a given TCN is arbitrary defined as the lowest concentration that can be measured with an analytical precision lower than 50%.*

### 4.2.1 Paleoaltimetry (case 1)

The total uncertainty associated to the calculated paleoelevation can be calculated assuming that all the errors attached to the input parameters are independent:

$$\sigma_h = f(\sigma_C, \sigma_{\Delta t}, \sigma_P) \quad (10)$$

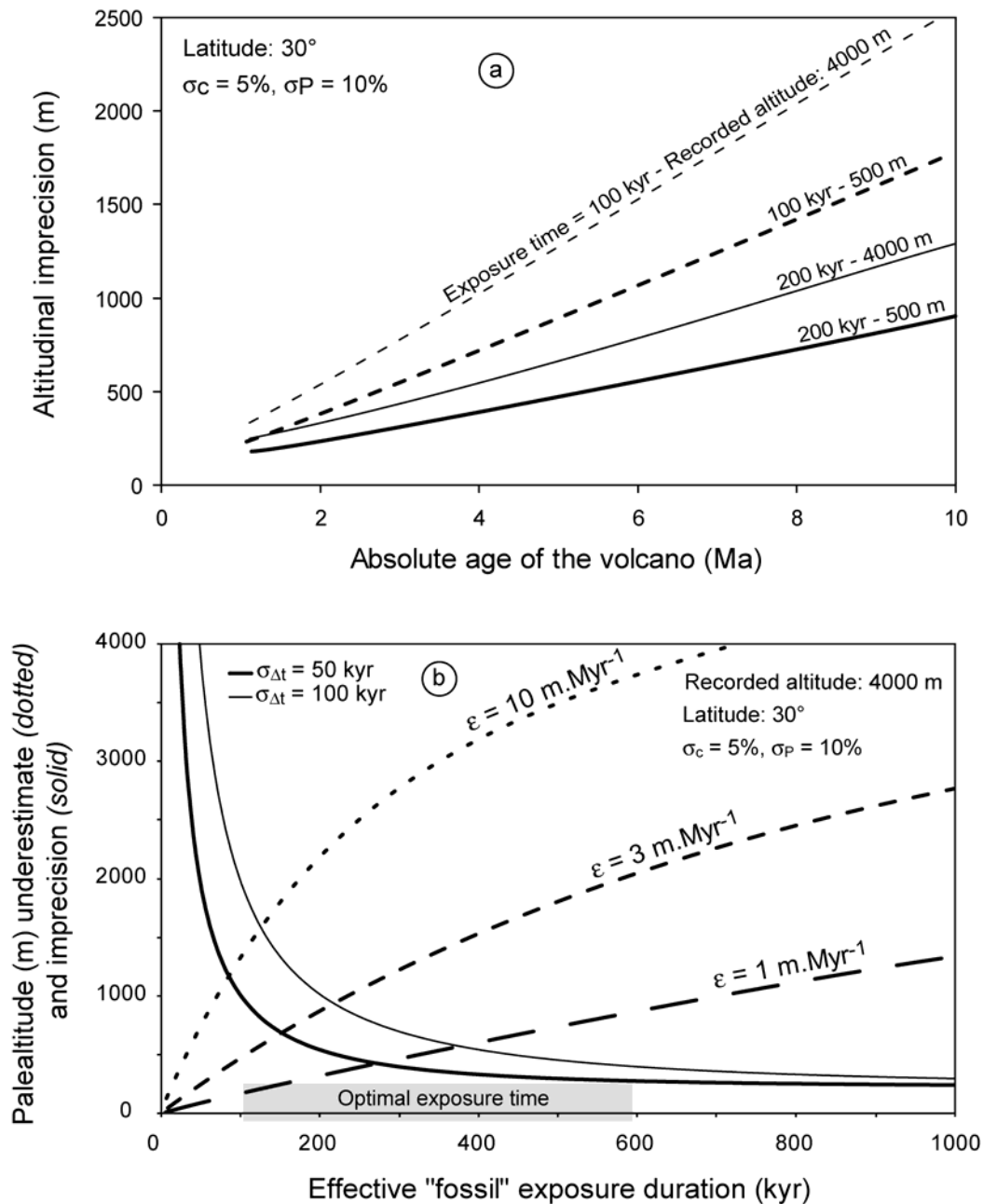
,  $\sigma_C$ ,  $\sigma_{\Delta t}$  and  $\sigma_P$  being the uncertainties associated to  $C_{\text{fossil}}$  ( $\text{at.g}^{-1}$ ),  $\Delta t$  (yr) and  $P$  ( $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ), respectively.

$\sigma_P$  cannot be better than 10 and 15%, because none of the published scaling factors is able to reproduce the spatial variation with a better accuracy.

Under suited conditions, the uncertainty associated to the measurement of  $C_{\text{fossil}}$  may be lower than 10%. However this value not only depends on the concentration of the cosmogenic nuclide, but also on the considered TCN system. The absolute age of the formation on which the fossil surface is developed is also a determinant factor. In the case of helium, several studies have demonstrated that the cosmogenic  $^3\text{He}$  concentration can be unravelled with reasonable precision ( $\sigma_C < 10\%$ ) on million years old mafic rocks (Williams et al., 2005) (Margerison et al., 2005).

The uncertainty attached to the determination of the fossil exposure duration  $\sigma_{\Delta t}$  is one of the main limiting issues of this method. Indeed, to infer a reliable paleoaltitude, the effective fossil exposure time  $\Delta t$  must be longer than the uncertainty,  $\sigma_{\Delta t}$ , associated with its independent determination. In the test study conducted on Mt Etna volcano (Blard et al., 2005),  $\sigma_{\Delta t}$  was never lower than 25% (of  $\Delta t$ ), because these young basaltic flows ( $< 50$  ka) are characterized by significant amount of atmospheric  $^{40}\text{Ar}$ . For flows older than several hundred of kyr, the atmospheric  $^{40}\text{Ar}$  component becomes negligible. The main uncertainty will then be restricted to the analytical error ( $\sim 1\%$ ) attached to the K measurement by flame emission

spectroscopy. The absolute K-Ar age of the flow has thus a major influence on  $\sigma_{\Delta t}$  and therefore on the precision of the measured paleoaltitude. This effect of the age of crystallisation of the flow is simulated on [Fig. VI.5a](#). As an example, at 30° latitude, for a 4000 m paleoaltitude recorded in lavas that emplaced 5 Ma, a fossil exposure time of 100 kyr will yield an altitude uncertainty of ~1300 m, while, in 2 Ma lavas, the same exposure duration ( $\Delta t = 100$  kyr), allows a precision of ~500 m to be reached. However, under favorable conditions (*i.e.* high K and low Ca contents) the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  technique can allow relative dating of Ma-aged basaltic flows with uncertainty below 1% ([Renne et al., 1998](#)) ([McDougall and Harrison, 1999](#)), since this method is not affected by the problem of absolute K determination. In the study of ([Libarkin et al., 2002](#)), which focused on 28 Ma rocks, the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  technique method notably allowed determining  $\Delta t$  with a precision better than 3%.



**Fig.VI.5 – Simulations of the altitudinal precision expected using the method based on fossil exposed surfaces, from (Blard et al., 2005)**

**(a) Altitudinal imprecision (m) against the volcano age** for effective exposure durations ( $\Delta t$ ) of 100 and 200 kyr and paleoaltitude record of 500 and 4000 m. This simulation is performed for 30° latitude, with 1% error on the absolute K-Ar dating, 10% uncertainty on production rates ( $\sigma_P$ ) and 5% uncertainty on cosmogenic nuclide measurement ( $\sigma_c$ ).

**(b) Influences of (i) erosion ( $\varepsilon = 1, 3$  and  $10 \text{ m.Myr}^{-1}$ ) on paleoaltitude underestimate (dotted curves), and of (ii) exposure time uncertainty ( $\sigma_{\Delta t} = 50 \text{ kyr}$  and  $100 \text{ kyr}$ ) on paleoaltitude imprecision (solid curves), plotted vs the effective "fossil" exposure duration  $\Delta t$ .** This simulation is valid for an effective paleoaltitude 4000 m record at 30° latitude, with  $\sigma_c = 5\%$  and  $\sigma_P = 10\%$ .

Increasing the exposure time thus improve the altitude resolution, reducing the influence of  $\sigma_{\Delta t}$ . However, for long exposure times, the altitude underestimate implied by erosion may become significant. This effect is simulated calculating the elevation underestimate for several erosion rates ( $\varepsilon = 1, 3$  and  $10 \text{ m.Myr}^{-1}$ ) on a recorded paleoaltitude of 4000 m at  $30^\circ$  latitude (Fig. VI.5b).

In summary, these simulations allow defining the optimal exposure duration for paleoaltimetry between 100 and 600 kyr (Fig. VI.5b), this window being pertinent for few million years old records.

The timescale of the altitudinal change must be longer than the fossil exposure duration, as the method yields the integrated elevation during the fossil exposure. This limitation must also been kept in mind when assessing specific uplift or subsidence histories.

#### 4.2.2 Paleoeorion rates

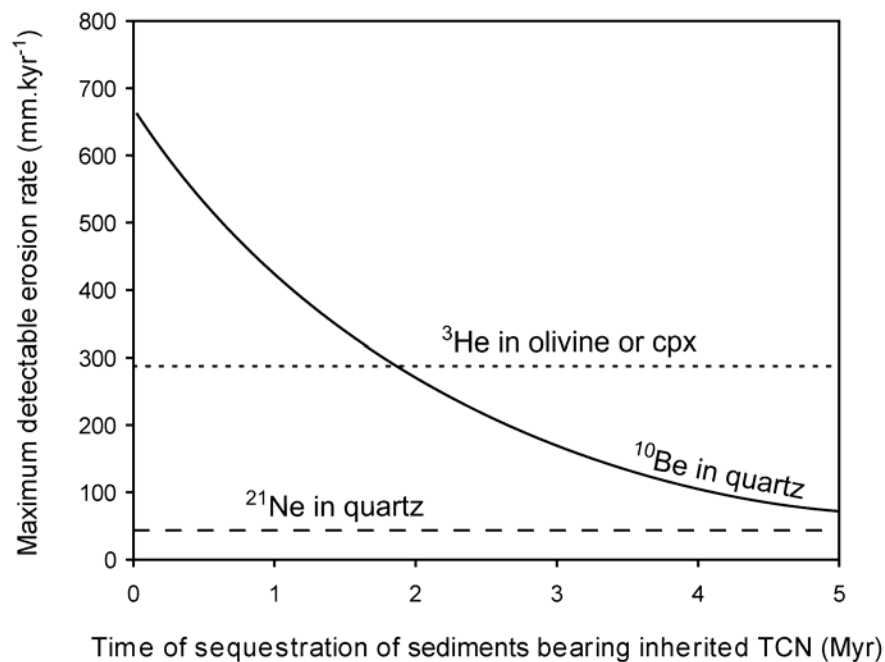
##### (a) *Using fossil surfaces (case 2)*

Paleoerosion rates records have to face the same issues than those encountered by the paleoaltimetric method. Indeed, the uncertainty  $\sigma_\varepsilon$  associated to the measured erosion rate  $\varepsilon$  mainly depends on the analytical uncertainties  $\sigma_C$ , and  $\sigma_{\Delta t}$ . For this application, however, it is possible to sample fossil surfaces that have experienced exposure durations of several hundred of kyr and longer, since the no erosion condition is not required here. Moreover, surfaces affected by long exposure durations are likely to have reached the steady-state production (if  $\Delta t \gg 1/(\lambda + \varepsilon\rho/\Lambda)$ ). In this configuration, the determination of  $\varepsilon$  does not require estimating  $\Delta t$  and, consequently,  $\sigma_\varepsilon$  does not depend on  $\sigma_{\Delta t}$ .

The estimate of the TCN production rate contemporaneous to the fossil exposure episode is also a delicate issue. In addition to its 10-15 % production rate uncertainty ( $\sigma_P$ ),  $P$  may also be affected by a systematic error due to poor estimates of the elevation contemporaneous to the fossil exposure. This is particularly sensitive for old records in region that have been submitted to unknown elevation changes. For example, in (Libarkin et al., 2002), the precision on the determination of  $\varepsilon$  is limited by the poor constrains on timing of the Colorado uplift. Regions for which independent estimates of paleoelevations are available must thus be favored.

*(b) Using formations bearing inherited TCN (case 4)*

For this method, the main limiting parameter is the TCN concentration of the used minerals. The amount of inherited TCN depends on (i) the value of the recorded paleoerosion, indeed, the lower the erosion rate,  $\varepsilon$ , the higher the inherited concentration,  $C_{in}$ , and (ii) the absolute age of the hosting formation (for radioactive nuclides only), indeed, because of their exponential decay with time, radioactive TCN concentrations decrease until standing below the analytical detection limit. As each TCN system has specific detection limits, these considerations can be used to determine the maximum detectable erosion rates for the mostly used TCN system (Fig. VI.6).  $^{10}\text{Be}$  allows detecting the highest erosion rates (from  $\sim 300$  to  $\sim 600 \text{ mm. kyr}^{-1}$ ) using quartz rich formations aged between 0 and  $\sim 2 \text{ Ma}$ . In the case of sediment sequestered  $5 \text{ Ma}$ , the  $\varepsilon$  detection limit offered by  $^{10}\text{Be}$  however falls below  $100 \text{ mm. kyr}^{-1}$ . On the contrary, given its nuclear stability,  $^3\text{He}$  allows determining erosion rates values up to  $300 \text{ mm. kyr}^{-1}$ , whatever the age of the bearing formations, provided the presence of mafic phenocrysts (olivines or clinopyroxenes) (Table VI.2).



**Fig.VI.6 – Maximum detectable erosion rates for several cosmogenic systems measured within rocks bearing inherited TCN**

This calculation is performed assuming a detection limit of  $10^4 \text{ at.g}^{-1}$  for  $^{10}\text{Be}$ ,  $10^6 \text{ at.g}^{-1}$  for  $^3\text{He}$  and  $10^6 \text{ at.g}^{-1}$  for  $^{21}\text{Ne}$ , and production rates scaled for  $40^\circ$  latitudes, and a mean watershed elevation of  $2000 \text{ m}$ .



Finally, for watersheds located in regions that have suffered significant changes in geometry and elevation, evaluating the mean past production rate  $P$  requires independent constraints and must be performed carefully in order to preserve the method accuracy.

#### 4.2.3 Lava emission rates (case 3)

This section only focuses on cosmogenic  $^3\text{He}$  in basalt phenocrysts, because: (i) the need of precise determination the lava flow emission rates is mainly related to the Continental Flood Basalts (CFB) emplacement issue, (ii)  $^3\text{He}$  presents the lowest TCN detection limit (from  $\sim 5 \cdot 10^5$  to  $\sim 5 \cdot 10^6$  at.g $^{-1}$ ) and is thus particularly suited to assess such a problem, and, (iii) finally, coming back several million years ago requires stable TCN, such as cosmogenic noble gases.

For basaltic flows with crystallisation ages younger than  $\sim 50$  ka and low magmatic helium content, the detection limit of cosmogenic  $^3\text{He}$  is  $\sim 10^{-19}$  mol.g $^{-1}$ , i.e.  $\sim 6 \cdot 10^5$  at.g $^{-1}$ , under good analytical conditions (low blanks, high sensitivity). At low latitudes ( $< 20^\circ$ ), this theoretically allows fossil exposure episodes of  $\sim 800$  yr to be detected at sea level, and  $\sim 90$  yr at 3000 m. However, for most CFB, which emplaced several Ma ago, the ability to unravel the cosmogenic  $^3\text{He}$  component is significantly complicated by the addition of post eruptive radiogenic  $^4\text{He}$ , and nucleogenic  $^3\text{He}$ .

In this case, the helium system is indeed not solved (4 components, 2 isotopes), and the radiogenic and nucleogenic components must be estimated independently. These components are determined by the age of the rock, the neutron flux within the lava groundmass, and the Li, U and Th concentrations of the phenocrysts (Andrews and Kay, 1982), (Lal, 1989). Given these calculations require independent measurements, such corrections induce higher detection limits of cosmogenic  $^3\text{He}$ . A recent work by (Pik et al., 2005) conducted on various exposed phenocrysts of the Ethiopian CFB,  $\sim 30$  Ma old, however showed that the cosmogenic  $^3\text{He}$  detection limit was between  $9 \cdot 10^5$  and  $1.2 \cdot 10^6$  at.g $^{-1}$  on such old targets. At low latitudes ( $< 20^\circ$ ), such a threshold may theoretically permit exposure durations of  $\sim 15000$  and  $\sim 2000$  yr to be detected, at sea level and 3000 m, respectively. For such old materials the best method to increase the precision determination of the cosmogenic  $^3\text{He}_{\text{fossil}}$ , is to measure the helium isotopes on few samples along a vertical depth profile below the lava flow surface. The isotopic ratio of the deepest shielded sample can be considered as a good estimation of the non cosmogenic component, and thus be used to correct the shallower

samples. Moreover, fitting several samples distributed along an attenuation profile can increase the precision and the confidence of the determined fossil exposed component ( $C_{\text{fossil}}$ ).

Considering the specific issue of the  $\sim 2$  km thick Ethiopian and Yemenite CFB, studies by (Hofmann et al., 1997) (Rochette et al., 1998) (Coulie et al., 2003) evidenced a maximum setting time of 800 kyr. If the lavas emission dynamics is characterized by 4 or 5 main pulses separated by a recurrence time of several kyr, the fossil exposure method may then offer the resolution to detect a setting time shorter than 800 kyr. On the other hand, if the lava is emitted *continuously* with an average thickness of 5 m at each erupting event, the mean duration of one exposure episode will be too low ( $\sim 1$ -2 kyr) to be detected by the fossil  $^3\text{He}$  method. Anyway, in any case, a careful preliminary field evaluation is necessary to select the main fossil surfaces and thus to prevent neglecting any significant exposure episode.

## 5 Conclusion

The extreme variety of exposure histories may yield several and different cases of ancient exposures. Two extreme ideal configurations of exposure followed by burial must be defined, this leading to distinguish two endmembers: (i) *fossil exposed surfaces* and (ii) *formations bearing inherited TCN*.

The potential applications that can be achieved using (i) *fossil exposed surfaces* directly depend on the exposure history of the studied surface (Fig. VI.1). If the surface has experienced minimal erosion and  $\Delta t$  can be estimated independently (e.g. by radiometric dating), *paleoelevations (case 1)* are theoretically measurable ; if no independent estimate of  $\Delta t$  is available, fossil records can then be used contrariwise as an independent *measurement of the ancient exposure duration (case 3)*. In the cases of surfaces affected by erosion, the fossil TCN signal can be used to infer *local paleoerosion rates (case 2)*, the need of independent estimate of  $\Delta t$  being unnecessary for surfaces that have reached steady state.

The other endmember, namely the (ii) *formations bearing inherited TCN* (Fig. VI.3), has already been widely used by the standard method of *burial dating (case 5)*. But, the ancient exposure records borne within these sedimentary formations may also be used to measure *paleoerosion rates at the scale of watersheds (case 4)* on a time range of several million years.

All these applications must nevertheless rely on several specific hypotheses that must be considered to select the suited targets and to elaborate the field sampling strategy (Tables V.1 and V.2). Only few studies (Schaller et al., 2002) (Libarkin et al., 2002) (Blard et al.,

2005) were devoted to evaluate the applicability and the limitations of such methods. Several simulations allowed evaluating the impact of analytical uncertainties and detection limits on the accuracy, the precision and the time range of the ancient exposures applications. These calculations showed that some important geological issues (uplift history of high Plateaus, setting time of CFB, climate forcing on erosion rates) might be resolved by these methods, not only for the Quaternary but also for longer time scales. However, some analytical advances, as reduction of the TCN detection limits or improvement of the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  precision, might be very valuable to extend the present frontiers of these methods.

## **Chapitre VII**

**$^3\text{He}$  cosmogénique fossile dans des coulées basaltiques  
du Mont Etna (Sicile, 38°N) datées par K-Ar :  
évaluation d'un nouveau paléoaltimètre**

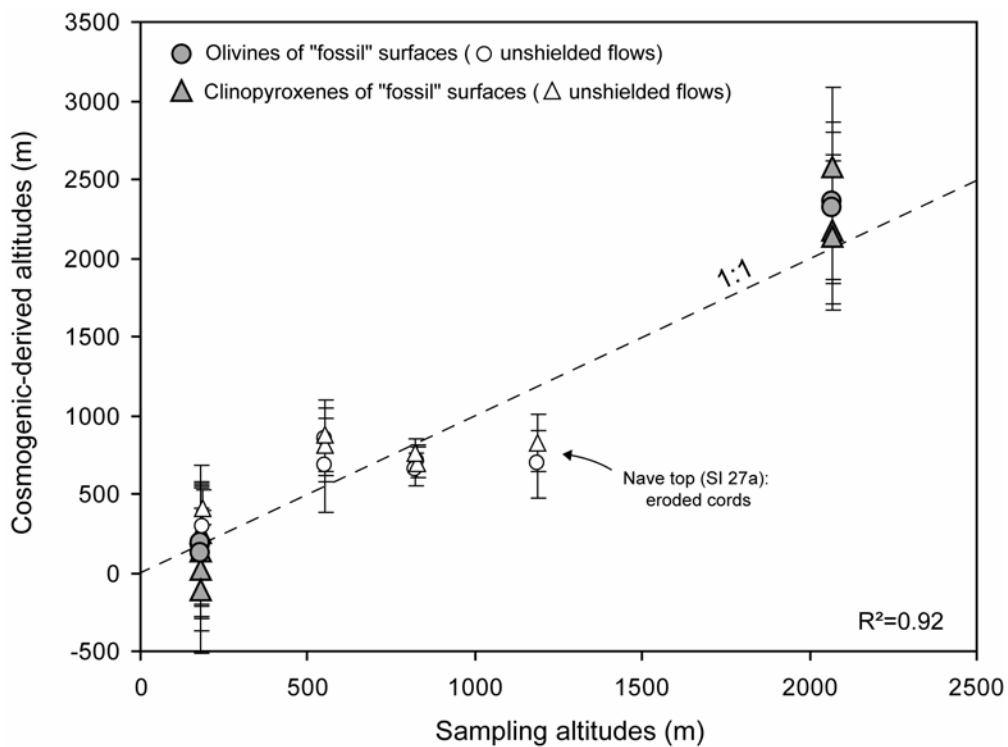
**Ce chapitre est présenté en langue anglaise sous une forme autonome car il a fait  
l'objet d'un article publié dans  
Earth and Planetary Science Letters 236 (2005) 613–631.**

Le chapitre VII est la confrontation à un cas naturel d'une des méthodes exposées au chapitre VI : la mesure de paléoaltitudes.

Pour améliorer la compréhension des mécanismes géodynamiques ou le forçage des reliefs sur le climat, il est en effet précieux de pouvoir mesurer des paléoaltitudes. Or, les isotopes cosmogéniques peuvent constituer un traceur des altitudes passées car leurs taux de production varient selon une loi exponentielle avec l'altitude. Cette propriété est ici exploitée en mesurant la concentration *fossile* en  $^3\text{He}$  cosmogénique à la surface de coulées volcaniques qui ont été exposées au rayonnement cosmique avant d'en être définitivement écranté (cas n°1 décrit dans le Chapitre VI). Le choix de laves superposées se justifie par la nécessité de mesurer indépendamment le temps d'exposition fossile. Celui-ci peut en effet être calculé via la datation radiochronométrique de deux coulées superposées.

La méthode a été testée sur des coulées basaltiques pléistocènes du Mont Etna (Sicile, 38°N) en mesurant la concentration en  $^3\text{He}$  cosmogénique des phénocristaux (olivines et clinopyroxènes) et en datant les coulées par K-Ar. L'âge absolu des laves étudiées est compris entre  $49 \pm 7$  et  $10 \pm 3$  ka, et les durées d'exposition fossile sont de  $10 \pm 3$  à  $28 \pm 7$  ka. Sur de telles échelles de temps, les mouvements verticaux du volcan ne sont pas suffisants (Monaco et al., 1997) pour avoir généré un changement drastique d'altitude. Par conséquent, la confrontation des altitudes calculées par la nouvelle méthode avec les altitudes d'échantillonnage offre une évaluation directe de la justesse et de la précision de la méthode (Fig. VII.5). La bonne concordance constatée suggère que les écueils potentiels que sont la perte partielle de  $^3\text{He}$  cosmogénique par diffusion thermique ou l'érosion concomitante à l'exposition fossile n'ont pas perturbé significativement l'enregistrement du signal altitudinal. La propagation des incertitudes analytiques totales affecte la mesure de l'altitude d'une imprécision de l'ordre de 500 m ( $1\sigma$ ). Toutefois la contribution de l'imprécision associée à la datation radiochronologique est susceptible d'augmenter pour des objets volcaniques âgés de plusieurs Ma. Plusieurs simulations, réalisées dans le but d'estimer la perte de précision induite, montrent que ce paléoaltimètre est capable d'offrir une incertitude inférieure à 1000 m, même pour des enregistrements d'âge cénozoïque. Atteindre une telle acuité exige cependant une sélection rigoureuse des objets ciblés et des méthodes utilisées, en particulier pour limiter

les biais de l'érosion fossile, de l'exposition récente ou de l'imprécision de la datation. Dans un contexte géologique favorable, ce paléoaltimètre peut ainsi être capable de trancher des indécisions, mais il faut garder à l'esprit que les contraintes de sa mise en oeuvre ne permettent pas d'ériger cette méthode en un outil universel absolu.



**Fig. VII.5 – Cosmogenic-derived altitudes vs sampling elevations**  
Plotted altitudes are computed using the [Stone \(Stone, 2000\)](#) factor.

**Fossil cosmogenic  $^3\text{He}$  record from K-Ar dated basaltic flows  
of Mount Etna volcano (Sicily,  $38^\circ\text{N}$ ): Evaluation of a new  
paleoaltimeter**

Pierre-Henri Blard<sup>a,b\*</sup>, Jérôme Lavé<sup>c</sup>, Raphaël Pik<sup>a</sup>, Xavier Quidelleur<sup>d</sup>, Didier Bourlès<sup>b</sup>,  
Guy Kieffer<sup>e</sup>

a Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CRPG, UPR 2300 CNRS,  
Vandoeuvre-lès-Nancy, France

b Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement,  
CEREGE, UMR 6635 CNRS-Université Paul Cézanne, Aix en Provence, France

c Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines, LGCA, UMR 5025 CNRS-  
Université Joseph Fourier, Grenoble, France

d Laboratoire de Géochronologie UPS-IPGP, UMR 8148 et 7577, Université Paris Sud,  
Orsay, France

e Centre de Recherches Volcanologiques, URA 1562 CNRS, Clermont-Ferrand, France

## Abstract

This study investigates the reliability of a paleoaltimeter based on the elevation dependency of the cosmogenic nuclides production rate. The proposed method relies on “fossil” cosmogenic record. Indeed, measuring the cosmogenic nuclide concentration in an exposed and then buried lava flow combined with an independent estimate (by K-Ar or  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating) of the past exposure duration theoretically allows recording “fossil” cosmogenic production rates, which can thus be converted in paleoelevations. This approach was tested by measuring cosmogenic  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}_c$ ) in olivines and clinopyroxenes of Quaternary K-Ar dated basaltic flows of Mount Etna volcano (Sicily,  $38^\circ\text{N}$ ). The agreement within uncertainties ( $1\sigma \leq 500$  m) between current and cosmogenic-derived elevations demonstrates the paleoaltimeter reliability. However, dating imprecision, Earth’s paleomagnetic fluctuations and erosion contemporary to the flow exposure are parameters that may affect the accuracy and the precision of the method on older geological scales. Their respective influences were thus carefully evaluated and discussed to conclude that the paleoaltimeter can potentially reach resolutions better than  $\sim 1000\text{m}$ , even for Cenozoic records.

**Keywords:** paleoaltitude, cosmogenic nuclides,  $^3\text{He}$ , “fossil” exposure, superimposed flows, K-Ar dating,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating, basalts, Mount Etna volcano



## 1 Introduction

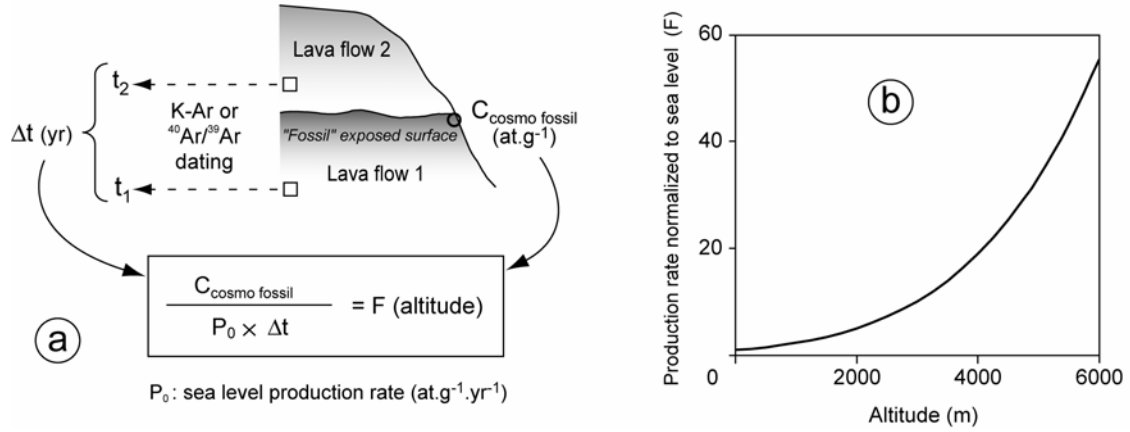
Paleoelevations are crucial parameters to constrain geodynamic processes (England and Houseman, 1989), evolutions of orogens and paleoclimatic variations through high plateaus forcing on atmospheric circulation (Webster and Chou, 1980), (Molnar and England, 1990), (Raymo and Ruddiman, 1992), (Fluteau, 2003).

Currently proposed paleoaltimeters are based on paleoenthalpy and flora changes (Forest et al., 1999), on altitudinal oxygen isotope distillation (Garzione et al., 2000), or on the gradient of vesicle sizes in basalts (Sahagian and Maus, 1994). However, these methods are based on multi-dependent variables, and thus generally suffer from limited accuracy or poor altitude resolution.

In situ produced cosmogenic nuclides are recognized as reliable proxies to quantify surface processes. Calibration improvements of cosmogenic production rates over the last decade now allow estimates of exposure ages with uncertainties inferior to 15 % (see review by (Gosse and Phillips, 2001)). Furthermore, altitude is a major factor controlling the production rate of cosmogenic nuclides because of absorption of the cosmic ray derived particles through the atmospheric column (Lal and Peters, 1967), (Lal, 1991), (Stone, 2000), (Dunai, 2000). For example, the cosmogenic nuclide production rate increases by a factor  $\sim 20$  between 0 and 4000m at  $40^\circ$  latitude (Fig. VII.1b). This altitude dependence can theoretically be used for paleoaltimetry as already proposed by Brook et al. (Brook et al., 1995). However their approach presents two major drawbacks: unshielded surfaces integrate elevation variations from their initial to their present altitude, and, affected by erosion processes, they may vanish after several hundreds of thousand years in most Earth's environments. These factors make unshielded surfaces inappropriate to record paleoaltitudes over long exposure times. As already suggested by (Libarkin et al., 2002), such limitations might be overcome looking for ancient cosmogenic signatures. The present study thus investigates “fossil” paleoaltimetric records using exposed then shielded surfaces for which the absolute age and the “fossil” exposure duration can be independently measured with accuracy and precision.

The reliability of the proposed paleoaltimeter is tested here on K-Ar dated Quaternary basaltic lava flows of Mount Etna volcano (Sicily,  $38^\circ\text{N}$ ). After presentation of the

paleoaltimeter theoretical basis and of the geological settings, K-Ar dating and  $^3\text{He}_c$  measurements are described. The results are then discussed to evaluate the paleoaltimeter applicability on older volcanic series.



**Fig. VII.1 – Methodology of the paleoaltimeter**

a) Measurement of the cosmogenic nuclides (*e.g.*  $^3\text{He}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{21}\text{Ne}$ ) concentration  $C_{\text{cosmo fossil}}$  (at.g $^{-1}$ ) into minerals of the “fossil” exposed flow1 coupled to independent determination of the past exposure duration  $\Delta t$  (yr) allows calculating the altitudinal factor  $F$ , which is the site production rate normalized to the sea level rate,  $P_0$  (at.g $^{-1}$ .yr $^{-1}$ ). Knowledge of the relation linking  $F$  to the atmospheric depth (*e.g.* exponential law of [Dunai \(Dunai, 2000\)](#)) thus permits calculating the paleoaltitude during the “fossil” exposure. b) Altitudinal dependence ([Dunai, 2000](#)) of the factor  $F$  at 40° latitude.

## 2 Methods

### 2.1 Paleoaltimeter theoretical basis

When buried, a rock previously exposed to cosmic rays at the Earth’s surface is theoretically able to preserve the in situ produced cosmogenic nuclide accumulated during its past exposure time. If this duration can be independently and accurately measured and is negligible ( $\sim$ several kyr) compared to the time scale of the studied altitudinal shift ( $\sim$ several Myr), these so-called “fossil” cosmogenic nuclide concentrations can be interpreted in terms of “fossil” production rate and thus in terms of “instantaneous” paleoelevation ([Fig. VII.1](#)). This paleoelevation,  $h$ , is calculated following:

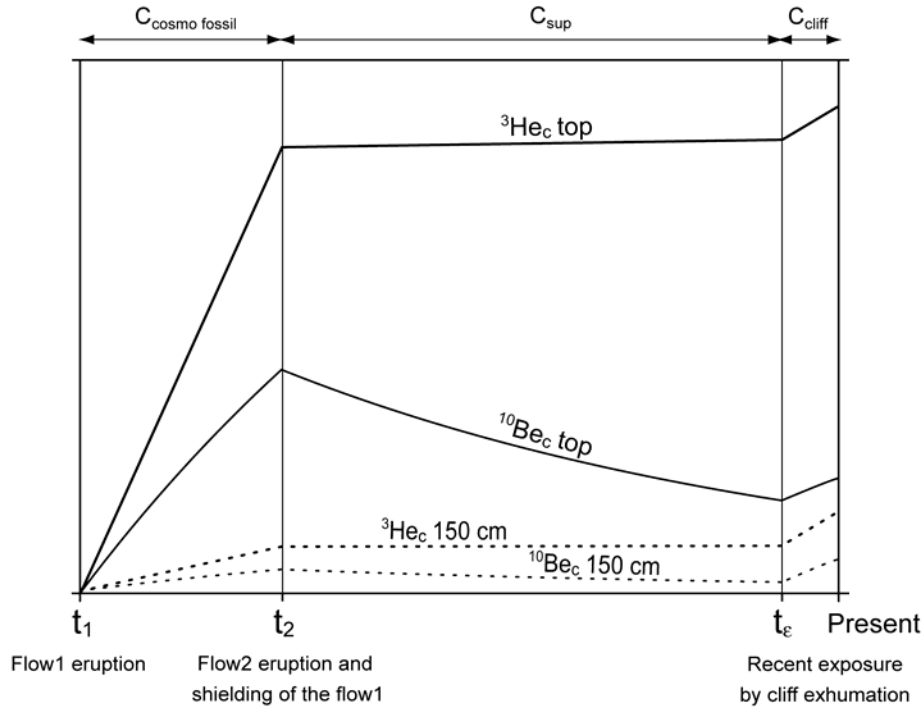
$$h = f^{-1}\left(\frac{C_{\text{cosmo fossil}}}{P_0 \Delta t}\right) \quad (1)$$

where  $C_{\text{cosmo fossil}}$  is the “fossil” cosmogenic concentration,  $\Delta t$  the exposure duration,  $P_0$  the sea level production rate scaled at the considered latitude, and  $f$  the function linking the production rate to the elevation.

Such an approach requires minimal erosion during the exposure of the paleosurface and a precise estimate of the exposure duration. This can be achieved by working on a couple of superimposed lava flows. More particularly, basaltic series represent pertinent geological objects to permit such a paleoaltimetric record, because:

- i)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and K-Ar dating of basaltic lava flows allow precise estimate of the flow ages ( $1\sigma = 1\%$ ) (Coulie et al., 2003), (Quidelleur et al., 2003) and thus of the exposure duration between a sudden exposure after cooling of the lower lava flow, and a sudden shielding due to the emplacement of the overlying lava flow.
- ii) Significant erosion could underestimate the paleoaltitude by lowering the measured surficial cosmogenic nuclide concentration (see review by (Gosse and Phillips, 2001)). However, recent studies (Dunai, 2001), (Ackert et al., 2003) showed that, in arid climatic conditions, primary flow surfaces may be preserved over periods longer than 100 kyr. In addition, for basaltic *pahoehoe* lava flows, erosion intensity can be estimated from the preservation aspect of the cords.
- iii) Basaltic mafic phenocrysts (olivines and clinopyroxenes) are particularly suited to cosmogenic  $^3\text{He}$  concentration measurements. The  $^3\text{He}_c$  production rates are indeed well constrained in these minerals, with uncertainty inferior to 15% (Gosse and Phillips, 2001). Moreover, the  $^3\text{He}$  nuclear stability allows potential records of paleoaltitudes over several million years, contrary to the radioactive nuclides ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ) (Fig. VII.2).
- iv) Warming linked to the emplacement of the overlying lava flow might induce helium loss by thermal transfer. Expected heating of the underlying flow by thermal convection and diffusion may reach up to 800-900°C during few hours.

However, it has been shown for olivines and clinopyroxenes that less than 5% of helium is lost from the lattice of a 0.8 mm  $\varnothing$  grain for 2 h heating at 900°C (Trull and Kurz, 1993).



**Fig. VII.2 – Theoretical evolution of  $^3\text{He}$  and  $^{10}\text{Be}$  concentrations at the top and at the middle (150 cm) of a lava flow from eruption ( $t_1$ ) to present.**

The whole history of a flow exposure follows successive steps: 1) Since eruption ( $t_1$ ) until shielding by a second flow ( $t_2$ ), accumulation of in situ cosmogenic nuclides ( $C_{\text{cosmo fossil}}$ ).

The proposed paleoaltimeter relies on this “fossil” cosmogenic record. 2) From  $t_2$  to  $t_e$ , limited cosmogenic accumulation because of the superior flow shielding. However, in spite of shielding, muonic contribution can be significant for million years exposure ( $C_{\text{sup}}$ ). Radioactive decay ( $T_{1/2} = 1.5 \cdot 10^6$  yr) of  $^{10}\text{Be}$  is the major limitation of this nuclide to record paleoaltitudes over several million years. 3) Finally, exhumation of the lava layers from cliff collapse may generate a new cosmic rays exposure from  $t_e$  to present ( $C_{\text{cliff}}$ ).

Several other difficulties have, however, to be overcome. The present cosmogenic nuclide concentration at the surface of the lower flow,  $C_{\text{cosmo total}}$ , may indeed include subsequent accumulation, either by spallogenic and muonic production ( $C_{\text{sup}}$ ) throughout

the overlying flow and units and/or by a potential recent exposure during outcrop or cliff exhumation ( $C_{\text{cliff}}$ ) (Fig. VII.2). Unraveling the “fossil” cosmogenic record,  $C_{\text{cosmo fossil}}$ , thus requires corrections as follows:

$$C_{\text{cosmo fossil}} = C_{\text{cosmo total}} - C_{\text{sup}} - C_{\text{cliff}} \quad (2)$$

Assuming a homogeneous exhumation rate along the subvertical cliff, as generally observed on many lava flow outcrops,  $C_{\text{cliff}}$  can be estimated from a same flow sample collected on the cliff, several meters below the “fossil” exposed surface. It may also be estimated by measuring concentrations of radioactive cosmogenic nuclides in the paleosurface. In this case, nuclides with a half-life at least 4-5 times shorter than the lava flow age are required.

Independently, a maximal value for  $C_{\text{sup}}$  (at.g $^{-1}$ ), *i.e.* assuming no erosion of the overlying units, can be calculated applying:

$$C_{\text{sup}} = t_2 \times \left( P_n \cdot e^{-\frac{\rho \cdot h}{\Lambda_n}} + P_\mu \cdot e^{-\frac{\rho \cdot h}{\Lambda_\mu}} \right) \quad (3)$$

where  $t_2$  (yr),  $h$  (m) and  $\rho$  (g.cm $^{-3}$ ) are respectively the age, the thickness, and the density of the overlying flow,  $\Lambda_n$  and  $\Lambda_\mu$  (g.cm $^{-2}$ ) are the respective attenuation lengths for neutrons and muons,  $P_n$  and  $P_\mu$  (at.g $^{-1}$ .yr $^{-1}$ ) are the respective rates of spallogenic and muonic productions at the surface. In the case of million years-aged volcanoes,  $C_{\text{sup}}$  calculation requires some assumptions on the long-term altitude evolution, because  $P_n$  and  $P_\mu$  are dependent to the elevation. Moreover  $P_\mu$  is poorly known for  $^3\text{He}_c$ . The overlying flow thickness must thus be evaluated with a special care when sampling Ma-aged flows. However,  $C_{\text{sup}}$  may also be directly evaluated measuring the cosmogenic content in the basis of the overlying flow.

This paleoaltimetric method was applied here on Quaternary lava flows of Mount Etna volcano in order to evaluate its limitations, the validity of the implied corrections and its altitudinal resolution.

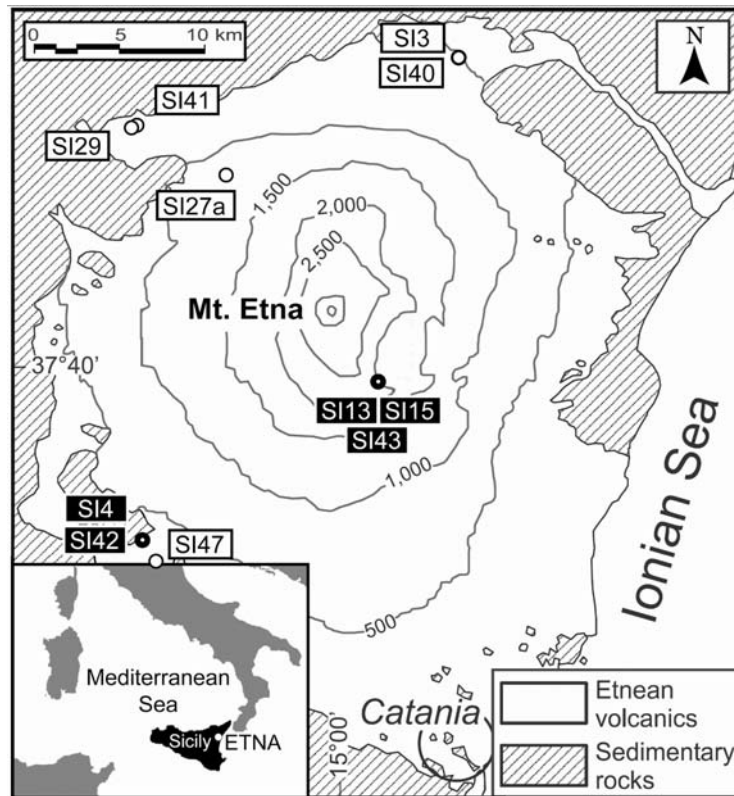
## 2.2 Geological setting and sample description

Mount Etna (Sicily, 38°N), 40 km wide and 3330 m high, is the largest active stratovolcano in Europe. Eruptions of large tholeiitic basalt started ~0.5 Ma (Gillot et al., 1994). Then, since 200 ka, alkali trachybasalts (Etnaites) have erupted until today (Chester et al., 1985), (Tanguy, 1978). Only limited tectonic shifts have affected the volcano, except in the most eastern part of the edifice (Monaco et al., 1997). Present sampling altitudes are thus expected to be roughly similar to those at the time of flow emissions. The collected samples cover elevations ranging from 180 to 2070 m (Table VII.1).

Site	Sample	Altitude (m)	Lat. (N)	Lon. (E)	Depth (cm)	Overlying units	Description	Use
					Top - Bottom	thickness (cm)		
Unshielded flows								
Simeto II	SI 9	190	37° 36'.35	14° 49'.88			true column	K-Ar dating
	SI 47	185	37° 36'.43	14° 49'.94	0-10	0	pahoehoe cords	Ccosmo
Solichiatto	SI 26	525	37° 53'.54	15° 3'.91			pahoehoe flow	K-Ar dating
	SI 3	525	37° 53'.52	15° 4'.02	0-5	0	pahoehoe cords	Ccosmo
Nave (bottom)	SI 40	530	37° 53'.48	15° 4'.02	0-10	0	pahoehoe cords	Ccosmo
	SI 28	860	37° 51'.60	14° 51'.17			true column	K-Ar dating
	SI 29	830	37° 50'.88	14° 50'.01	0-10	0	pahoehoe cords	Ccosmo
Nave (top)	SI 41	820	37° 50'.91	14° 50'.10	0-15	0	pahoehoe cords	Ccosmo
	SI 27b	1195	37° 49'.39	14° 54'.96			pahoehoe flow	K-Ar dating
	SI 27a	1195	37° 49'.39	14° 54'.96	0-5	(potentially eroded )	pahoehoe cords	Ccosmo
Paleoaltimeter couples								
Simeto I	SI 6b	185	37° 38'.07	14° 49'.70		-	overlying flow - true column	K-Ar dating
	SI 7b	175	37° 38'.07	14° 49'.70	>400	>1000	underlying flow - true column	K-Ar dating + Clifff
	SI 4	180	37° 38'.07	14° 49'.70	20-40	700	aa block into paleosol	Ccosmo fossil
	SI 42 h	180	37° 38'.07	14° 49'.70	45-55	700	aa block into paleosol	Ccosmo fossil
	SI 42 b	180	37° 38'.07	14° 49'.70	55-65	700	aa block into paleosol	Ccosmo fossil
Piano Della Lepre	SI 14	2070	37° 42'.57	15° 1'.55		-	overlying flow - true column	K-Ar dating
	SI 16	2070	37° 42'.57	15° 1'.55	>400	>500	underlying flow - true column	K-Ar dating + Clifff
	SI 13	2070	37° 42'.57	15° 1'.55	0-5	100	pahoehoe cords	Ccosmo fossil
	SI 15	2070	37° 42'.57	15° 1'.55	0-5	250	pahoehoe cords	Ccosmo fossil
	SI 43	2070	37° 42'.57	15° 1'.55	0-15	250	pahoehoe cords	Ccosmo fossil

**Table VII.1 - Samples location and description**

To validate the analytical procedure and the altitude calculation, unshielded *pahoehoe* lava flows were collected at various altitudes (Table VII.1 and Fig. VII.3). *Pahoehoe* cords on well-preserved tumuli were selected with special care to avoid eroded surfaces.



**Fig. VII.3 – Location of sampled sites on Mount Etna (Sicily).**

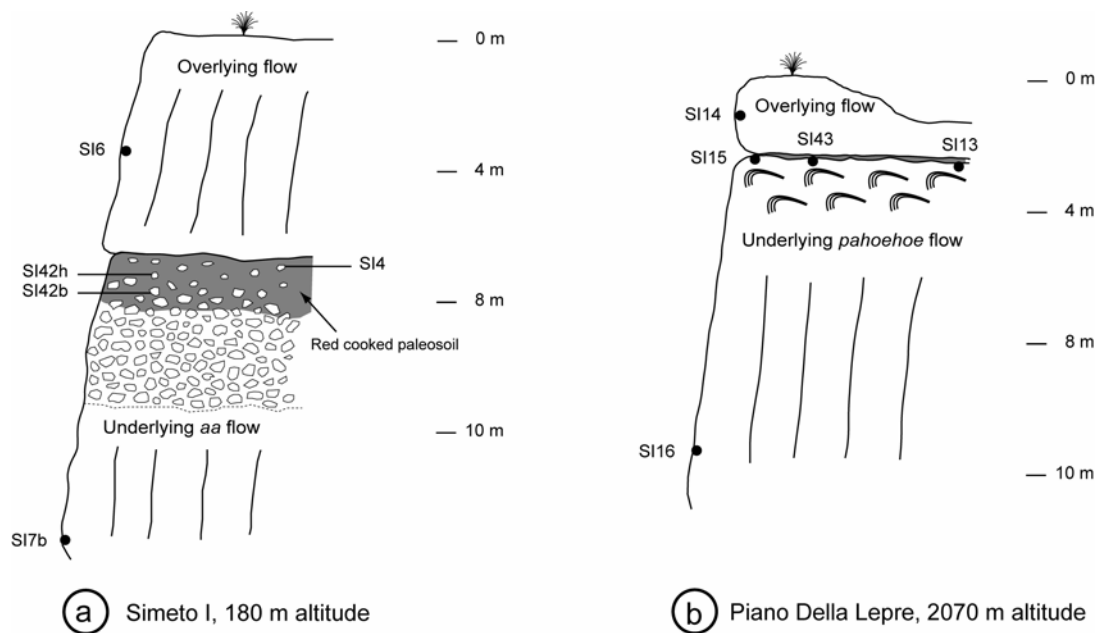
Open dots are unshielded flows. Full dots are couples of superimposed flows dedicated to the paleoaltimeter evaluation from "fossil" exposure.

Although ~50% of Mount Etna is covered by historical lava deposits, river incision, caldera flanks or sea-cliff erosion has exposed superimposed Pleistocene lava layers in several outcrops. Four sites satisfying required geomorphological conditions were sampled for "fossil" exposure and paleoaltimeter testing. However, only two had a sufficient "fossil" exposure time to permit evaluating the proposed method:

- At the **Simeto terrace flows site (Simeto I)**, at an elevation of 180 m (Fig. VII.3), the sampled *aa* underlying flow is characterized by a ~1m thick red cooked paleosoil developed on its surface (Fig. VII.4a). This not only indicates significant exposure time before emplacement of the overlying flow but also pedogenesis through *in situ* chemical weathering and, possibly, physical erosion (Chadwick et al., 2003). The fresh and vegetation free surface of the cliff, as well as of the fallen blocks, strongly suggest sustained erosion of the cliff by metric block collapse, implying that recent exposure

( $C_{\text{cliff}}$ ) is probably limited. To crosscheck this hypothesis, columnar basalt (SI 7b) and three “aa blocks” imbedded into the paleosoil were sampled at various depths below the paleosurface (SI 7b: 400 cm, SI 4: 20-40 cm, SI 42h: 45-55 cm and SI 42b: 55-65 cm) (Fig. VII.4a).

- The **Piano Della Lepre** site, at an elevation of 2070 m, is located on the southern shoulder of the Valle del Bove (Fig. VII.3). The studied flows outcrop at the top of a 300 m-high and  $70^\circ$ -sloping cliff suggesting that its retreat is rapid enough to yield a negligible  $C_{\text{cliff}}$ . The top of the underlying flow presents *pahoehoe* cords slightly weathered (Fig. VII.4b). The thickness of the overlying flow being variable, cords from the underlying flow were sampled at three different locations (SI 13, SI 15, SI 43) in order to evaluate the accuracy of  $C_{\text{sup}}$  estimate (Table VII.1).



**Fig. VII.4 – Logs of sampling sites dedicated to the “fossil” cosmogenic record.**

a) At **Simeto I**, three aa blocks imbedded in the paleosoil were sampled for cosmogenic measurement (SI 42 and SI 4 are laterally 20 m apart). SI 6 (overlying flow) and SI 7b (lower flow) samples are dedicated to K-Ar dating. b) At **Piano Della Lepre**, the samples SI 15 and SI 43 are shielded by a 2.5m-thick aphyric lava flow, while SI 13 is shielded by a thickness of only 1m (These samples are laterally 20m apart). K-Ar dating was performed on SI 14 (overlying flow) and SI 16 (lower flow) samples. Both sampling sites are cliffs that appear to be fast eroded because of abundant collapsed blocks at the base of the outcrop. The samples SI 7b (for Simeto I) and SI 16 (for PDL), collected several meters below the “fossil” exposed surfaces, were also used to estimate  $C_{\text{cliff}}$ .



### 2.3 K-Ar dating

Ideally, K-Ar dating should be performed on the same sample as the one used for cosmogenic measurements. However, surface samples are usually weathered and sometimes poorly degassed, and thus unsuitable for K-Ar dating. For couples of lava flows, that are cliff-outcropping, unweathered rocks from several meters below the surface were sampled. For unshielded samples, it was sometimes (Nave bottom: SI 28 and Solichiatta: SI 26) necessary to collect rocks up to several hundred meters away from the site sampled for cosmogenic measurements. In these cases, the lava flows limits were also checked with the geologic map (Romano).

The lava flows were dated following the K-Ar Cassinol-Gillot technique (Cassinol and Gillot, 1982). About 2 kg of fresh samples were crushed and sieved. The 125-250  $\mu\text{m}$  size-fraction was ultrasonically cleaned during 15 min in a 5% nitric acid solution to eliminate possible weathered material. Plagioclases and mafic phenocrysts (olivines and clinopyroxenes) were then removed using heavy liquids to minimize any contribution of magmatic argon. Only groundmass inside a narrow density range (typically 2.78-2.82  $\text{g.cm}^{-3}$ ) was analyzed to limit possible contamination by remaining lighter weathered components.

K concentration was measured by flame emission spectroscopy and compared to reference values of MDO-G and ISH-G standards (Gillot et al., 1992) leading to an uncertainty of 1% ( $1\sigma$ ).

For  $^{40}\text{Ar}^*$  (radiogenic  $^{40}\text{Ar}$ ) measurements, aliquots of ~3g were wrapped in Cu foil, loaded into a high-frequency furnace, and fused at 1500°C for 15 min in order to extract all the argon from basaltic groundmass. Gas purification was performed using successively Ti foam baked at 700°C and SAES MP-10 getters at 400°C. Argon isotopes were then analyzed by the static mass spectrometer described in (Gillot and Cornette, 1986). The  $^{40}\text{Ar}$  signal calibration is performed prior to each analysis using a 0.1  $\text{cm}^3$  air pipette calibrated by volumetric determination and by repeated analyses of the interlaboratory standard GL-O with the recommended value of  $6.679 \times 10^{14}$   $\text{at.g}^{-1}$  of  $^{40}\text{Ar}$  (Odin, 1982). Typical total uncertainties of 1% ( $1\sigma$ ) are achieved for  $^{40}\text{Ar}$  calibration. Atmospheric  $^{40}\text{Ar}$  component is corrected from atmospheric argon pipette measurement performed immediately after and in the same  $^{40}\text{Ar}$  pressure conditions than the sample to

date. The uncertainty associated with this atmospheric correction yield a  $^{40}\text{Ar}^*$  detection limit of 0.1% from the total  $^{40}\text{Ar}$  (Quidelleur et al., 2001). For age calculations, decay constants and isotopes ratio from (Steiger and Jäger, 1977) were used.

## **2.4 Cosmogenic $^3\text{He}$ measurement**

Extraction of the phenocrysts dedicated to the measurement of helium isotope concentrations was performed on ~5 kg basalt samples. After crushing and sieving, the 0.6-1 mm fraction was treated by magnetic separation and heavy liquids to extract the mafic phenocrysts from the basaltic groundmass. Unbroken crystals of olivines and clinopyroxenes were then separated by hand picking under a binocular microscope. Phenocrysts were selected with special care to avoid adhering groundmass (characterized by high U and Th contents) in order to minimize post eruptive  $^4\text{He}^*$  radiogenic component. After 15 min of cleaning in a acetone ultrasonic bath, phenocrysts (~0.5-1 g) were crushed in high vacuo to extract the gas contained in fluid inclusions. Gas purification was achieved by charcoal cooled with liquid nitrogen (-196°C) and on several hot (600°C) and cold (20°C) Ti foam getters.  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{crush}}$  ratio was then measured in Nancy with the CRPG noble gases mass spectrometer VG5400. Crushing (500 strokes) blanks line were  $0.6\text{-}1.8 \times 10^9$   $^4\text{He}$  atoms and  $0.9\text{-}1.8 \times 10^4$   $^3\text{He}$  atoms. Spectrometer sensitivity was determined using a calibrated standard gas from Réunion Island ( $^3\text{He}/^4\text{He} = 12.41 \pm 0.09 R_a$ ). Typical  $^4\text{He}$  and  $^3\text{He}$  sensitivity values were  $2.70 \times 10^{-4}$  and  $2.25 \times 10^{-4}$  A/Torr, respectively, with similar external reproducibility of 2% ( $1\sigma$ ).

Crushed phenocrysts were then precisely weighed ( $\pm 0.1$  mg) and loaded into Mo filaments of a resistance furnace. 20 min at 1700°C were necessary to fuse olivines  $\text{Fo}_{80}$  (1600°C for clinopyroxenes) and to extract all the helium contained within the crystal lattice. Furnace blanks were  $0.6\text{-}1.8 \times 10^9$   $^4\text{He}$  atoms and  $0.9\text{-}1.8 \times 10^4$   $^3\text{He}$  atoms for the heating conditions used. After the gas purification procedure, quantitative analysis of both  $^3\text{He}_{\text{fusion}}$  and  $^4\text{He}_{\text{fusion}}$  were then performed with the mass spectrometer.

This two-steps analysis, first crushing and then fusion (Kurz, 1986b), allows correction for primordial  $^3\text{He}$ . Helium repartition into mafic phenocrysts is inhomogenous. Most magmatic helium is trapped into fluid and melt inclusions, while most cosmogenic  $^3\text{He}$  is contained the crystal lattice. Assuming that the initial magmatic

$(^3\text{He}/^4\text{He})$  ratio is homogeneous within the crystal lattice and the fluid inclusions (*i.e.*  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{crush}} = (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{magmatic}}$ ),  $^3\text{He}_c$  (at.g $^{-1}$ ) can therefore be computed using:

$$^3\text{He}_c = ^3\text{He}_{\text{fusion}} - ^4\text{He}_{\text{fusion}} \times (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{crush}} \quad (4)$$

The validity of this correction is based on the assumption that all the  $^4\text{He}$  extracted by fusion is magmatic. However, a radiogenic  $^4\text{He}^*$  component from  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  radioactive decay may also be present within the phenocryst lattice, leading to overestimate of magmatic  $^3\text{He}$ , and therefore underestimate of cosmogenic  $^3\text{He}$ . Such post eruptive addition of radiogenic  $^4\text{He}^*$  can result both from production directly within the crystal lattice and from  $\alpha$  implantation from the surrounding groundmass.

Correction of radiogenic  $^4\text{He}^*$  addition has to be considered for the rich U-Th Etnaites. To perform an accurate radiogenic  $^4\text{He}^*$  correction for each sample, U and Th concentrations were measured by ICP-MS, not only for separated olivines and clinopyroxenes, but also in lava groundmass (Table VII.3). Total post eruptive radiogenic  $^4\text{He}^*$  can thus be computed from U-Th concentrations and K-Ar ages.

The rate of  $^4\text{He}^*$  implantation,  $I_4$  (at.g $^{-1}$ .yr $^{-1}$ ) from the surrounding groundmass was estimated from (Lal, 1989), assuming a spherical geometry of the phenocrysts:

$$I_4 = \left( \frac{3Q_4}{4} \right) \left( \frac{\rho_k}{\rho_d} \right) \left( \frac{S}{R} \right) \quad (5)$$

where  $Q_4$  (at.g $^{-1}$ .yr $^{-1}$ ) is the  $^4\text{He}^*$  production rate in the lava groundmass,  $R = 400 \mu\text{m}$  is the phenocryst radius,  $S = 20 \mu\text{m}$  is the  $\alpha$  stopping distance,  $\rho_k = 2.7 \text{ g.cm}^{-3}$  is the basalt density,  $\rho_d = 3.3 \text{ g.cm}^{-3}$  is the phenocryst density.

Total  $^4\text{He}^*$  (at.g $^{-1}$ ) content was then calculated according to:

$$^4\text{He}^* = (I_4 + P_4).t \quad (6)$$

where  $P_4$  ( $\text{at.g}^{-1}.\text{yr}^{-1}$ ) is the helium production rate within the phenocryst lattice and  $t$  is the K-Ar age of the studied flow. For the phenocrysts analysed in this study, the implantation component represents on average ~27% (clinopyroxenes) and ~33% (olivines) of the total radiogenic  $^4\text{He}^*$  (Table VII.3).

Consequently, cosmogenic concentrations were calculated applying:

$$^3\text{He}_c = ^3\text{He}_{\text{fusion}} - (^4\text{He}_{\text{fusion}} - ^4\text{He}^*) \times (^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{crush}} \quad (7)$$

When unexposed sample from the same lava flow was available, it was in addition possible to check the  $^4\text{He}^*$  radiogenic correction from U and Th measurements. Indeed, assuming that the initial magmatic ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) ratio is homogeneous both within the crystal lattice and the fluid inclusions, crushing and then fusion of phenocrysts free of cosmogenic  $^3\text{He}$  permit post eruptive  $^4\text{He}^*$  addition to be calculated (Graham et al., 1987):

$$^4\text{He}^* = ^4\text{He}_{\text{fusion}} - ^3\text{He}_{\text{fusion}} \times (^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{crush}} \quad (8)$$

Finally, in order to compute the sea level high latitude (SLHL) production rates needed to infer altitudes from cosmogenic  $^3\text{He}$  and K-Ar data, the major elements of olivines and clinopyroxenes from each sampled lava flow were measured on several grains (~10) using electron microprobe (Table VII.5). Indeed, cosmogenic nuclides production rates depend on the chemical composition (Graham et al., 1987).

## 3 Results and discussion

### 3.1 K-Ar ages

K content ranges from 1.12 to 2.61% that are typical values for trachybasalts (Table VII.2).

Site	Sample	K (%)	<sup>40</sup> Ar* (%)	<sup>40</sup> Ar* (10 <sup>10</sup> at/g)	Age (ka)	Mean (ka)	"Fossil" exposure time (kyr)
Unsheldied flows							
Simeto II	SI 9	1.12	1.2	5.216	45 ± 4	41± 3	-
			1.7	4.325	37 ± 2		
Sollichiatta	SI 26	1.20	1.3	7.037	56 ± 7	55 ± 7	
			1.2	6.795	54 ± 7		
Nave (top)	SI 27b	2.22	0.9	8.501	37 ± 4	32 ± 4	-
			0.8	6.247	27 ± 3		
Nave (bottom)	SI 28	1.98	2.9	6.971	34 ± 2	33 ± 2	-
			3.2	6.655	32 ± 2		
Paleoaltimeter couples							
Simeto I	SI 6b	2.18	1.0	4.433	20 ± 3	21 ± 2	
			1.7	4.771	21 ± 2		
Piano Della Lepre	SI 7b	1.06	0.7	5.234	47 ± 9	49 ± 7	28 ± 7
			1.6	5.503	50 ± 5		
	SI 14	2.61	0.5	2.716	10 ± 3		
			0.6	2.889	11 ± 3		
	SI 16	2.33	2.1	4.503	19 ± 1	20 ± 1	10 ± 3
			2.1	5.033	21 ± 1		

Errors are  $1\sigma$ .**Table VII.2 - K-Ar dating results**

Radiogenic  $^{40}\text{Ar}^*$  ranges from 0.5 to 3.2% of the total  $^{40}\text{Ar}$  content. Such low radiogenic  $^{40}\text{Ar}^*$  amount can be explained by the fact that samples were not pre-degassed in order to avoid loss of radiogenic argon or isotopic fractionation of atmospheric argon trapped on low energy sites. All  $^{40}\text{Ar}^*$  duplicate measurements agree within the  $2\sigma$  level. The main source of error results from  $^{40}\text{Ar}^*$  determination. Considering that the detection limit of radiogenic argon is 0.1%, the low amounts of  $^{40}\text{Ar}^*$  measured on the studied Upper Pleistocene flows lead to age uncertainties of 5 to 30%. Errors linked to both the K measurements and the GL-O standard value represent only 1% each.

K-Ar ages of sampled flows range from  $10 \pm 3$  to  $56 \pm 7$  ka. "Fossil" exposure durations for the Simeto I and Piano Della Lepre couples are  $28 \pm 7$  and  $10 \pm 3$  kyr, respectively. Considering the  $^3\text{He}_c$  detection limit ( $\sim 5 \times 10^4$  at) and the respective altitudes of these flow couples, these exposure durations are long enough to test the paleoaltimeter reliability.

Samples from the top (SI 27b, 1195 m) and the bottom (SI 28, 860 m) of the Nave flow have concordant ages of  $32\pm 4$  and  $33\pm 2$  ka, confirming that these samples may belong to the same eruptive event. This is also in agreement with the age of  $32\pm 2$  ka obtained by thermoluminescence on SI 28 (Guerrin, personal communication).

Most of the K-Ar dating (Table VII.2) are in close agreement with former dating of Etna lava flows (Romano, geological map). However, the K-Ar age of the *cicirara* trachybasalt from the Solichiatta flow (SI 26) is significantly older than the 5-7 kyr age commonly assumed for the Alcantara top serie (Branca, 2003) from which it is supposed to be sampled. Such discrepancy may result either from numerous interweaved *pahoehoe* lava flows of different ages, or from an age overestimate due to abundant vesicles potentially contaminated by magmatic  $^{40}\text{Ar}$ . Because the Solichiatta *pahoehoe* cords are better preserved than the cords associated with the lava flows dated at  $41\pm 3$  kyr (SI 9, Simeto II) or  $33\pm 2$  kyr (SI 28, Nave bottom), the second hypothesis is favored. In the following, the Solichiatta flow is thus assumed to be  $6\pm 1$  kyr old, according to the relative chronological study of Branca (Branca, 2003).

### 3.2 Cosmogenic $^3\text{He}$ results

The helium measurement results are summarized in Table VII.4. Mean  $^3\text{He}/^4\text{He}$  crushing ratios are  $6.97\pm 0.42$  and  $5.94\pm 0.66$  Ra for olivines and clinopyroxenes, respectively. Such values of magmatic trapped helium from variously aged lava flows (from 49 to 6 ka) are consistent with a previous study on Mount Etna (Marty et al., 1994), suggesting a stable and single primary mantle source. The tendency of lower  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios into clinopyroxenes may be interpreted as evidence of a shallower crystallization depth than olivines, which may induce possible partial equilibration with atmospheric or radiogenic helium.

Site	Sample	Phase	Phenocrysts			Groundmass			K-Ar age (kyr)	<sup>4</sup> He* (10 <sup>11</sup> at.g <sup>-1</sup> )	<sup>4</sup> He* <sup>b</sup> (10 <sup>11</sup> at.g <sup>-1</sup> )
			U (ppm) <sup>a</sup>	Th (ppm) <sup>a</sup>	P <sub>4</sub> (10 <sup>6</sup> at.g <sup>-1</sup> <sup>1</sup> .yr <sup>-1</sup> )	U (ppm) <sup>a</sup>	Th (ppm) <sup>a</sup>	I <sub>4</sub> (10 <sup>6</sup> at.g <sup>-1</sup> <sup>1</sup> .yr <sup>-1</sup> )			
Unshielded flows											
Simeto II	SI 47	Olivine	0.13	0.53	0.83	2.01	8.79	0.41	41 ± 3	0.51 ± 0.05	-
	SI 47	Cpx	0.16	0.80	1.14	2.01	8.79	0.41	41 ± 3	0.63 ± 0.06	-
Solichiatta	SI 3	Olivine	0.22	0.85	1.57	3.96	14.78	0.77	6 ± 1	0.13 ± 0.02	-
	SI 3	Cpx	0.31	1.28	2.16	3.96	14.78	0.77	6 ± 1	0.16 ± 0.02	-
Nave (bottom)	SI 28	Olivine	0.21	0.78	1.28	3.81	14.18	0.71	33 ± 2	0.66 ± 0.06	-
	SI 28	Cpx	0.28	1.23	1.85	3.81	14.18	0.71	33 ± 2	0.85 ± 0.08	-
Nave (top)	SI 27a	Olivine	0.27	0.94	1.60	4.47	16.37	0.83	32 ± 4	0.78 ± 0.11	-
	SI 27a	Cpx	0.33	1.39	2.14	4.47	16.37	0.83	32 ± 4	0.95 ± 0.14	-
Paleoaltimeter couples											
Simeto I	SI 4	Olivine	0.17	0.63	1.04	2.22	9.14	0.44	49 ± 7	0.72 ± 0.11	-
	SI 4	Cpx	0.21	0.93	1.41	2.22	9.14	0.44	49 ± 7	0.90 ± 0.14	-
Piano della Lepre	SI 16	Olivine	0.25	0.84	1.46	3.75	13.18	0.68	20 ± 1	0.43 ± 0.04	0.45 ± 0.05
	SI 16	Cpx	0.29	1.14	1.83	3.75	13.18	0.68	20 ± 1	0.50 ± 0.04	0.30 ± 0.05

$P_4$  is the in situ radiogenic production and  $I_4$  is the implantation rate (see §2.4).

<sup>a</sup> Analytical error of 5%

**Table VII.3 - Radiogenic  $^4\text{He}^*$  determination**

Assuming, as discussed in §2.2, that the cliff of Piano Della Lepre (SI 16) is effectively free of cosmogenic  $^3\text{He}$ , the radiogenic  $^4\text{He}^*$  production may be computed and crosschecked for this sample using either the approach leading to equation (6), or that leading to equation (8). The similarity of the results obtained by these two independent methods (Table VII.3) strongly supports the validity of the proposed  $^4\text{He}^*$  correction using the approach leading to equation (6), and thus justifies its application to all other samples. Mount Etna trachybasalts are characterized by particularly high U and Th concentrations (~0.2 and 1 ppm within the phenocrysts, ~3 and 13 ppm in the groundmass, respectively). Such amounts may generate significant radiogenic  $^4\text{He}^*$  into the phenocryst lattices for flows older than 10 ka.  $^4\text{He}^*$  radiogenic content indeed represents up to 100% of the total  $^4\text{He}$  released by fusion (Table VII.4). Consequently, neglecting radiogenic  $^4\text{He}^*$  addition could lead up to a ~40% underestimate of the  $^3\text{He}_c$  concentration for flows as old as  $49 \pm 7$  ka (*e.g.*: Simeto I).

The cosmogenic  $^3\text{He}$  component represents from 30% up to 100% of the total  $^3\text{He}$  extracted by fusion (Table VII.4). Total propagated error on computed cosmogenic  $^3\text{He}$  concentrations, which ranges from 4 to 16% ( $1\sigma$ ), exponentially depends on the proportion of residual magmatic helium. Therefore, the preliminary crushing step, that releases most of trapped primordial helium, allows significant reduction of the

uncertainties associated with the cosmogenic concentrations. Replicate measurements of cosmogenic  $^3\text{He}$  performed on SI 4 cpx and SI 40 cpx agree within  $2\sigma$ .

For couples of superimposed lava flows, namely Simeto I and Piano Della Lepre, the investigated  $C_{\text{cosmo fossil}}$  was computed applying the previously described corrections for the “non fossil” components  $C_{\text{cliff}}$  and  $C_{\text{sup}}$  (see §2.1).

For all exposed samples, the  $^3\text{He}_c$  concentrations ( $C_{\text{cosmo (fossil)}}$ ) were finally corrected for sampling depth relative to the studied (paleo)surfaces assuming an exponential decrease with a characteristic attenuation length of  $159 \pm 10 \text{ g.cm}^{-2}$  in basalt (Sarda et al., 1993) and a basalt density of  $2.5 \text{ g.cm}^{-3}$  (Table VII.4).

Cosmogenic  $^3\text{He}$  concentrations in olivines and clinopyroxenes of the same lava flow agree within analytical errors (Table VII.4), suggesting similar production rates for both minerals.



Site	Sample	Phase	Masse (g)	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He <sub>crash</sub> <sup>a</sup> (R/Ra)	<sup>4</sup> He <sub>fusion</sub> (10 <sup>11</sup> at.g <sup>-1</sup> )	<sup>3</sup> He <sub>fusion</sub> (10 <sup>6</sup> at.g <sup>-1</sup> )	<sup>4</sup> He <sup>a,b</sup> (10 <sup>11</sup> at.g <sup>-1</sup> )	<sup>3</sup> He <sub>cosmo total</sub> (10 <sup>6</sup> at.g <sup>-1</sup> )	C <sub>diff</sub> (10 <sup>6</sup> <sup>3</sup> He at.g <sup>-1</sup> )	C <sub>sup</sub> <sup>c</sup> (10 <sup>6</sup> at.g <sup>-1</sup> )	Depth <sup>d</sup> correction	C <sub>cosmo (fossil)</sub> <sup>3</sup> He at.g <sup>-1</sup> )	K-Ar <sup>e</sup> exposure time (kyr)	Inferred altitudes	
														Dunai factor	Stone factor
Unshielded flows															
Simeto II	SI 47	Olivine	0.4832	6.97 ± 0.54	1.28 ± 0.04	5.75 ± 0.17	0.51 ± 0.05	5.00 ± 0.19	-	-	0.93	5.38 ± 0.21	41 ± 3	360 ± 110	290 ± 110
	SI 47	Cpx	0.5274	6.82 ± 0.51	1.04 ± 0.04	5.78 ± 0.19	0.63 ± 0.06	5.39 ± 0.20	-	-	0.93	5.79 ± 0.22	41 ± 3	480 ± 120	410 ± 110
	SI 3	Olivine	0.3391	6.84 ± 0.38	0.64 ± 0.03	1.58 ± 0.08	0.13 ± 0.02	1.10 ± 0.09	-	-	0.96	1.14 ± 0.09	6 ± 1	1030 ± 250	860 ± 240
Solchiatta	SI 3	Cpx	0.3915	5.40 ± 0.86	0.22 ± 0.02	1.09 ± 0.06	0.16 ± 0.02	1.05 ± 0.07	-	-	0.96	1.09 ± 0.07	6 ± 1	980 ± 240	810 ± 230
	SI 40	Olivine	0.5085	6.84 ± 0.38	2.10 ± 0.06	2.79 ± 0.09	0.13 ± 0.02	0.93 ± 0.15	-	-	0.93	1.00 ± 0.16	6 ± 1	850 ± 300	680 ± 300
	SI 40	Cpx	0.5538	5.40 ± 0.86	0.32 ± 0.02	1.13 ± 0.05	0.16 ± 0.02	1.02 ± 0.06	-	-	0.93	1.10 ± 0.06	6 ± 1	980 ± 240	810 ± 230
Nave (bottom)	SI 40	Cpx	0.7984	5.40 ± 0.86	0.43 ± 0.02	1.27 ± 0.05	0.16 ± 0.02	1.07 ± 0.06	-	-	0.93	1.15 ± 0.07	6 ± 1	1040 ± 240	870 ± 230
	SI 29	Olivine	0.4104	6.93 ± 0.26	2.21 ± 0.05	7.07 ± 0.02	0.66 ± 0.06	5.58 ± 0.24	-	-	0.93	6.00 ± 0.25	33 ± 2	770 ± 110	709 ± 110
	SI 29	Cpx	0.6798	4.22 ± 0.95	0.71 ± 0.02	5.44 ± 0.02	0.71 ± 0.02	5.44 ± 0.17	-	-	0.93	5.85 ± 0.19	33 ± 2	770 ± 110	700 ± 100
Nave (top)	SI 41	Olivine	0.7650	6.93 ± 0.26	1.79 ± 0.04	6.22 ± 0.02	0.66 ± 0.06	5.13 ± 0.22	-	-	0.89	5.76 ± 0.24	33 ± 2	720 ± 130	660 ± 100
	SI 41	Cpx	0.7122	4.22 ± 0.95	0.73 ± 0.02	5.44 ± 0.02	0.73 ± 0.02	5.44 ± 0.17	-	-	0.89	6.11 ± 0.19	33 ± 2	810 ± 110	750 ± 100
	SI 27a	Olivine	0.1318	6.82 ± 0.49	4.93 ± 0.16	9.39 ± 0.40	0.78 ± 0.10	5.47 ± 0.52	-	-	0.96	5.70 ± 0.54	32 ± 4	750 ± 200	690 ± 210
	SI 27a	Cpx	0.9174	5.77 ± 0.64	0.84 ± 0.03	5.99 ± 0.18	0.84 ± 0.03	5.99 ± 0.18	-	-	0.96	6.25 ± 0.19	32 ± 4	880 ± 170	820 ± 180
Paleoaltimeter couples															
Simeto I	SI 4	Olivine	0.4673	7.13 ± 0.56	1.50 ± 0.05	3.46 ± 0.13	0.72 ± 0.11	2.70 ± 0.19	0.34 ± 0.23	0.019 ± 0.002	0.67	3.50 ± 0.45	28 ± 7	230 ± 320	180 ± 390
	SI 4	Cpx	0.6243	7.23 ± 0.58	1.29 ± 0.04	2.71 ± 0.09	0.90 ± 0.14	2.32 ± 0.17	0.34 ± 0.23	0.019 ± 0.002	0.67	2.94 ± 0.43	28 ± 7	70 ± 320	20 ± 390
	SI 4	Cpx	0.7435	7.23 ± 0.58	1.48 ± 0.04	2.66 ± 0.09	0.90 ± 0.14	2.07 ± 0.18	0.34 ± 0.23	0.019 ± 0.002	0.67	2.57 ± 0.44	28 ± 7	-70 ± 330	-110 ± 400
Cliff sample	SI 42 h	Olivine	0.4986	7.13 ± 0.56	0.62 ± 0.03	2.23 ± 0.08	0.62 ± 0.03	2.23 ± 0.09	0.34 ± 0.23	0.019 ± 0.002	0.53	3.53 ± 0.47	28 ± 7	240 ± 320	190 ± 390
	SI 42 h	Cpx	0.8799	7.23 ± 0.58	1.79 ± 0.05	2.98 ± 0.10	0.90 ± 0.14	2.09 ± 0.19	0.34 ± 0.23	0.019 ± 0.002	0.53	3.27 ± 0.57	28 ± 7	190 ± 340	130 ± 420
	SI 42 b	Olivine	0.5112	7.13 ± 0.56	1.02 ± 0.03	2.15 ± 0.08	0.72 ± 0.11	1.86 ± 0.14	0.34 ± 0.23	0.019 ± 0.002	0.45	3.34 ± 0.60	28 ± 7	180 ± 350	120 ± 420
Cliff sample	SI 42 b	Cpx	0.5981	7.23 ± 0.58	0.95 ± 0.03	2.06 ± 0.09	0.90 ± 0.14	2.00 ± 0.17	0.34 ± 0.23	0.019 ± 0.002	0.45	3.66 ± 0.64	28 ± 7	320 ± 350	260 ± 420
	SI 7b	Olivine	0.4369	7.13 ± 0.56	2.61 ± 0.09	2.20 ± 0.10	0.72 ± 0.11	0.34 ± 0.23	-	-	-	-	-	-	-
	SI 13	Olivine	0.7582	7.12 ± 0.28	2.80 ± 0.12	9.10 ± 0.32	0.43 ± 0.04	6.76 ± 0.36	<DL	1.10 ± 0.32	0.96	5.89 ± 0.50	10 ± 3	2370 ± 460	2360 ± 500
Piano della Lepre	SI 13	Cpx	0.3686	6.20 ± 0.42	0.91 ± 0.03	7.91 ± 0.25	0.50 ± 0.04	7.56 ± 0.25	<DL	1.10 ± 0.32	0.96	6.72 ± 0.43	10 ± 3	2560 ± 470	2570 ± 510
	SI 15	Olivine	0.5677	7.12 ± 0.28	0.91 ± 0.02	6.11 ± 0.20	0.43 ± 0.04	5.64 ± 0.20	<DL	0.14 ± 0.04	0.96	5.72 ± 0.22	10 ± 3	2330 ± 450	2320 ± 480
	SI 15	Cpx	0.6064	6.20 ± 0.42	0.80 ± 0.04	5.37 ± 0.18	0.50 ± 0.04	5.11 ± 0.19	<DL	0.14 ± 0.04	0.96	5.17 ± 0.20	10 ± 3	2200 ± 440	2180 ± 480
Cliff sample	SI 43	Olivine	0.5211	7.12 ± 0.28	0.56 ± 0.02	5.36 ± 0.17	0.43 ± 0.04	5.23 ± 0.18	<DL	0.14 ± 0.04	0.89	5.72 ± 0.20	10 ± 3	2330 ± 450	2320 ± 480
	SI 43	Cpx	0.9205	6.20 ± 0.42	1.04 ± 0.03	5.09 ± 0.18	0.50 ± 0.04	4.62 ± 0.19	<DL	0.14 ± 0.04	0.89	5.04 ± 0.21	10 ± 3	2160 ± 440	2140 ± 470
	SI 16	Olivine	0.5677	7.12 ± 0.28	0.82 ± 0.02	0.38 ± 0.05	0.43 ± 0.04	<DL	-	-	-	-	-	-	-
Cliff sample	SI 16	Cpx	0.4931	6.20 ± 0.42	0.62 ± 0.03	0.28 ± 0.02	0.50 ± 0.04	<DL	-	-	-	-	-	-	-

Errors are 1σ.

<sup>a</sup> Mean values from several crushed samples of the same flow (500 strokes).<sup>b</sup> Radiogenic <sup>4</sup>He\* is calculated according to equation (6) from measured U and Th concentrations (see text). If computed <sup>4</sup>He\* is superior to the fusion value, all the <sup>4</sup>He released by melting is supposed to be radiogenic.<sup>c</sup> C<sub>sup</sub> is computed following the equation (3). Muonic production rates and attenuation lengths are from the <sup>10</sup>Be data of (Braucher et al., 2003).<sup>d</sup> Depth correction are performed assuming a basalt density of 2.5 g.cm<sup>-3</sup>, a paleosol density of 2 g.cm<sup>-3</sup> and an attenuation length of 159 g.cm<sup>-2</sup> in basalt (Sarda et al., 1993).<sup>e</sup> Age from (Branca, 2003) for the Solchiatta flow.Table VII.4 - <sup>3</sup>He cosmogenic results and altitudes calculation

Sample	Phase	Mg	Ti	Mn	Fe	Ni	Ca	Al	Na	Si	O	Modeled SLHL	Neutron flux scaling						
												production rate $^3\text{He}_a$ (at.g $^{-1}$ .yr $^{-1}$ )	factors of Dunai [41] $^b$						
													N $_{1030}$	$\Delta$ (g.cm $^{-2}$ )					
Simeto II	Olivine	25.1	0.0	0.2	15.0	0.1	0.1	0.1	0.0	17.9	41.5	111	0.86	136					
SI47	Cpx	8.4	1.0	0.1	5.7	0.0	15.8	3.1	0.4	22.7	42.8	108	0.86	136					
Solichiatia	Olivine	22.9	0.0	0.4	18.1	0.1	0.2	0.3	0.0	17.5	40.6	108	0.75	140					
SI3, SI40	Cpx	8.3	0.9	0.1	6.5	0.0	15.5	2.5	0.4	22.9	42.7	108	0.75	140					
Nave (bottom)	Olivine	23.8	0.0	0.3	16.9	0.1	0.2	0.0	0.0	17.7	40.9	109	0.85	136					
SI29, SI41	Cpx	9.4	0.8	0.2	8.1	0.0	13.8	2.3	0.4	22.4	42.4	107	0.85	136					
Nave (top)	Olivine	23.2	0.0	0.4	17.8	0.0	0.2	0.0	0.0	17.6	40.7	109	0.85	136					
SI27a	Cpx	8.1	1.1	0.2	6.7	0.0	15.3	2.8	0.5	22.7	42.6	107	0.85	136					
Simeto I	Olivine	24.9	0.0	0.3	15.1	0.1	0.2	0.1	0.0	17.9	41.4	111	0.91	133					
SI4, SI42h, SI42b	Cpx	8.3	0.9	0.1	5.8	0.0	15.8	3.0	0.4	22.7	42.8	108	0.91	133					
Piano Della Lepre	Olivine	22.7	0.0	0.4	18.5	0.1	0.2	0.2	0.0	17.4	40.5	108	0.80	135					
SI13, SI15, SI43	Cpx	8.5	0.9	0.2	6.7	0.0	15.1	2.4	0.5	23.1	42.7	108	0.80	135					
Elemental $^3\text{He}$ production rate $^a$ (at.g $^{-1}$ .yr $^{-1}$ )												116		40	61	107		111	135

<sup>a</sup> From Masarik and Reedy (Masarik and Reedy, 1996).

<sup>b</sup> These factors were corrected from paleomagnetic fluctuations using the Dunai (Dunai, 2001) equations.

**Table VII.5 - Major element composition (% weight) from electron microprobe measurements on 10 grains for each sample and predicted SLHL <sup>3</sup>He<sub>c</sub> production rates + Corrections for geomagnetic variations**

### 3.3 Altitude calculation

#### 3.3.1 Production rate to altitude conversion

C<sub>cosmo</sub> (fossil) concentrations (<sup>3</sup>He<sub>c</sub> data in this study) can be converted into cosmogenic nuclide production rates and thus into elevations using the joint K-Ar determination of exposure durations (Table VII.4 and Fig. VII.5).

SLHL <sup>3</sup>He<sub>c</sub> production rates, computed from the Masarik and Reedy (Masarik and Reedy, 1996) model and the measured major elemental compositions (Table VII.5), are comparable for olivines and clinopyroxenes, ranging from 107 to 111 at.g<sup>-1</sup>.yr<sup>-1</sup>, and are in agreement with the average value of 103±4 at.g<sup>-1</sup> (Dunai, 2001) from basaltic flows calibrations (Kurz, 1986a), (Cerling and Craig, 1994), (Licciardi et al., 1999), (Dunai, 2001).

These reference SLHL production rates were scaled to the sampling geomagnetic latitude, according to (Dunai, 2000), to infer the theoretical sea level local rates, P<sub>0</sub>. The secular variations of the geomagnetic field were also considered here. Using virtual dipole moment (VDM) values from the updated database of Carcaillet et al. (Carcaillet et al., 2004) and the Dunai (Dunai, 2001) equations (see Table VII.5), neutron fluxes at the latitude of Mount Etna (38°N) were computed for the last 50 kyr. For each exposed flow, this neutron flux was then integrated over the appropriate K-Ar exposure time. Effects of non-dipole field variations and dipole position changes probably require exposure times greater than 10-20 kyr to be averaged out (Carlut et al., 1999), (Dunai, 2001). Consequently, a more accurate

correction was performed for the Solichiatta (6±1 ka aged flow) and Piano Della Lepre (“fossil” exposure time from 20±1 to 10±3 ka) sites. This correction, proposed by (Dunai, 2001), has to rely on past geomagnetic variations recorded in the vicinity (less than 2000 km) of the studied area. Past inclinations obtained from sediments of Lago di Mezzano (less than 1000 km away from Mount Etna) (Brandt et al., 1999) were thus used for this calculation. The used paleopole positions are those of (Ohno and Hamano, 1993). The resulting maximum correction reaches ~10% for the Simeto I site whose “fossil” exposure duration includes the Laschamps excursion (~43 ka).

$C_{\text{cosmo (fossil)}}$  is coupled with the K-Ar exposure duration,  $\Delta t$ , to calculate the factor  $F$ , which corresponds to the site altitude production rate normalized to the local sea level rate,  $P_0$ :

$$F = \frac{C_{\text{cosmo fossil}}}{P_0 \cdot \Delta t} \quad (9)$$

At the first order, the atmospheric depth dependence to  $F$  is described by the following equation, from (Dunai, 2000):

$$z_h = z_0 - \Lambda_{\text{atmo}} \cdot \ln(F) \quad (10)$$

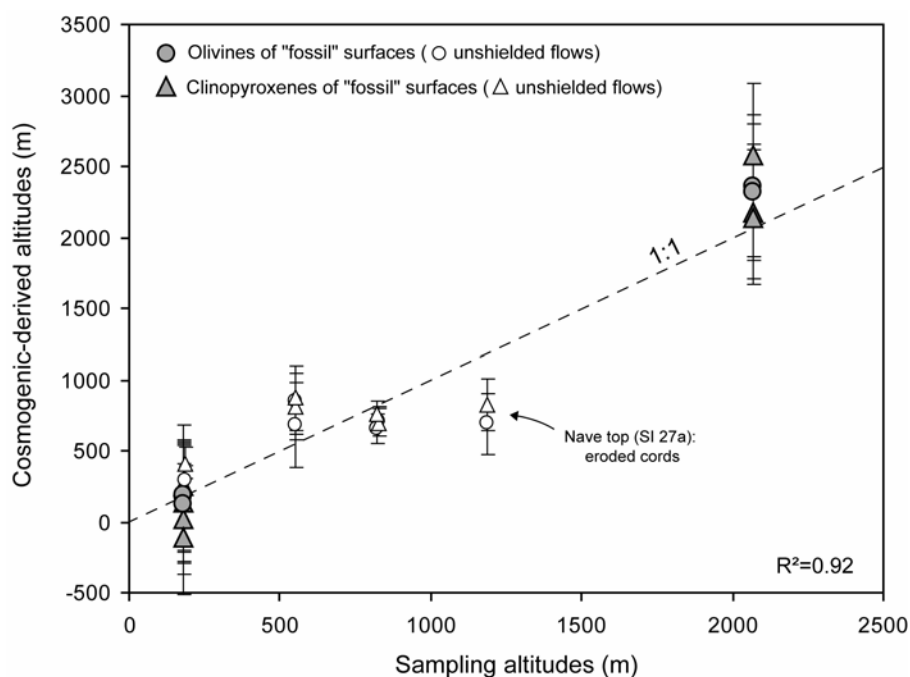
where  $z_h$  (g.cm<sup>-2</sup>) is the difference in air pressure between sea level and the altitude  $h$ ,  $z_0 = 1033.2$  g.cm<sup>-2</sup> is the sea level pressure,  $\Lambda_{\text{atmo}}$  (g.cm<sup>-2</sup>) is the atmospheric attenuation length.

The standard atmosphere (Lide, 1999) can then be used to convert the recorded air pressure  $z_h$  (g.cm<sup>-2</sup>) into the altitude  $h$  (m):

$$h = \frac{T_s}{\xi} \left( 1 - \left( \frac{z_h}{z_0} \right)^{\frac{R\xi}{gM}} \right) \quad (11)$$

where  $T_s = 288.15$  K is the sea level temperature,  $\xi = dT/dz = 0.0065$  K.m<sup>-1</sup> the adiabatic lapse rate,  $M$  the molar weight of air,  $g$  the gravity acceleration and  $R$  the ideal gas constant, giving  $gM/R = 0.03417$  K.m<sup>-1</sup>. The standard atmosphere model is reliable for mean annual conditions at midlatitudes. Considering that there is no independent evidence for a pressure anomaly over the Mediterranean Sea during the Holocene (Stone, 2000), this model is assumed to be valid for altitude calculation.

The equation (10) from (Dunai, 2000) is a first order simplification of the atmospheric dependence. The observed neutron flux as a function of altitude indeed best fits with a third order polynomial law (Lal and Peters, 1967). The scaling law of Stone (Stone, 2000), which is derived from Lal (Lal, 1991), was thus also used to convert production rates into altitudes (Table VII.4).



**Fig. VII.5 – Cosmogenic-derived altitudes vs sampling elevations**  
Plotted altitudes are computed using the Stone (Stone, 2000) factor.

### 3.3.2 Altitudes inferred from unshielded samples

For all unshielded samples, but SI27a (Nave top), likely affected by erosion, the inferred altitudes are concordant with present sampling elevations at the  $2\sigma$  level (Fig. VII.5). Such an agreement validates not only the analytical procedure for both olivines and clinopyroxenes but also the methodology developed to convert production rates into elevations. It also validates the assumption that, despite Mount Etna is affected by a temperate Mediterranean climate, the *pahoehoe* cords have sustained minor erosion for periods as long as 40 kyr, a characteristic already observed for flow surfaces submitted to drier climate during more than 100 kyr (Dunai and Wijbrans, 2000).

### 3.3.3 Altitudes inferred from couples of superimposed lava flows

For the two studied couples of lava flows (Simeto I, Piano Della Lepre), the inferred altitudes are also concordant with present sampling elevations within the  $2\sigma$  level (Fig. VII.5). This first demonstrates that losses of helium by thermal effects during the upper lava flow emplacement are insignificant, at least for overlying lava flows less than 10 m thick. As already observed with the unshielded samples, this in addition indicates that the assumption of negligible erosion is valid, even in the case of the Simeto I *aa* flow, where paleosoil development is observed. In this site, it seems that chemical weathering and soil development were not accompanied by significant physical erosion.

Moreover, the agreement between the calculated and the measured altitudes proves that the “non fossil” cosmogenic components,  $C_{\text{cliff}}$  and  $C_{\text{sup}}$ , were adequately taken into account and that the correction for depth sampling is suitable. For Simeto I, not correcting for the recent exposure would lead to a  $\sim 10\%$  overestimate of the “fossil”  $^3\text{He}_c$ , and for Piano Della Lepre SI 13, not correcting for partial shielding by the 1m-thick overlying lava flow would lead to a  $\sim 15\%$  overestimation. In both cases, neglecting these corrections would lead to elevations overestimated by 150-200 m.

In summary, whatever their location or sampling depth, all samples from the two studied couples of flows yield computed altitudes similar to the sampling altitudes, and thus validate the methodology of the proposed paleoaltimeter for recent lava flows.

## 4 Resolution of the proposed paleoaltimeter

Reliability of the proposed paleoaltimeter is directly linked to its altitude resolution achievable over several million years. This crucial point is evaluated and discussed considering the effects of all uncertainties involved in the paleoaltitude calculation.

The error  $\sigma_h$  on the calculated altitude can be deduced from relation (11) to give:

$$\sigma_h = \sigma_z \frac{RT}{gMz} \left( \frac{z}{z_0} \right)^{\frac{R \cdot \xi}{g \cdot M}} \quad (12)$$

where  $\sigma_z$  is the error associated with the inferred atmospheric depth  $z$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

Equation (10) then allows the expression of  $\sigma_z$  to be deduced:

$$\sigma_z^2 = \left( \frac{\Lambda}{F} \times \sigma_F \right)^2 + (\ln F \times \sigma_\Lambda)^2 \quad (13)$$

where  $\sigma_F$  and  $\sigma_\Lambda$  (g.cm<sup>-2</sup>) are the uncertainties linked to the altitudinal factor  $F$  and to the atmospheric attenuation length  $\Lambda_{\text{atmo}}$  (g.cm<sup>-2</sup>), respectively.

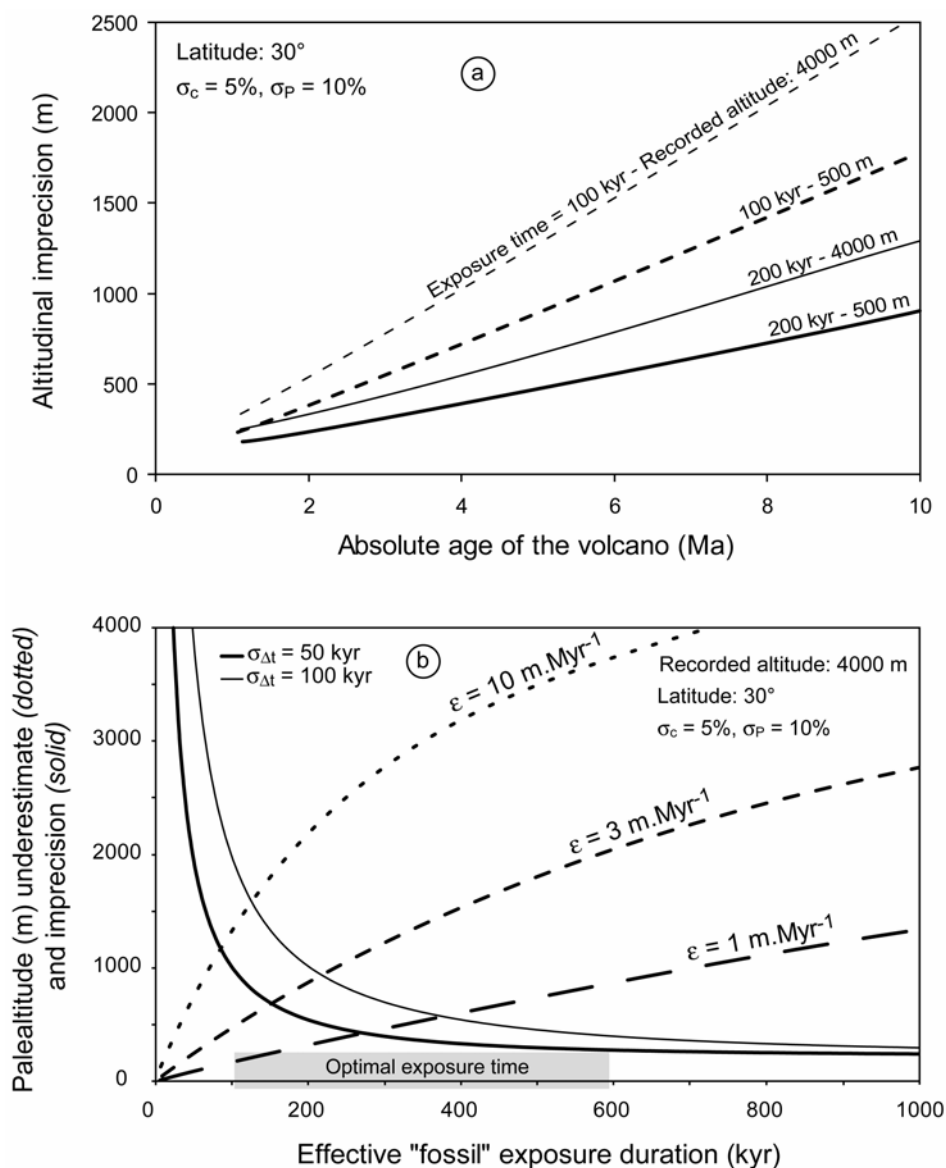
$\sigma_F$  depends on analytical errors affecting  $\Delta t$  determination ( $\sigma_{\Delta t}$ ),  $C_{\text{cosmo fossil}}$  measurement ( $\sigma_C$ ), and on  $P_0$  estimate ( $\sigma_P$ ):

$$\sigma_F^2 = \left( \frac{1}{P_0 \cdot \Delta t} \times \sigma_C \right)^2 + \left( \frac{C_{\text{cosmo fossil}}}{P_0 \cdot \Delta t^2} \times \sigma_{\Delta t} \right)^2 + \left( \frac{C_{\text{cosmo fossil}}}{P_0^2 \cdot \Delta t} \times \sigma_P \right)^2 \quad (14)$$

$\sigma_P$  cumulates both uncertainties on SLHL simulated production rates and spatial scaling factors, and errors linked to the past geomagnetic variations.

In this study on Mount Etna volcano, the uncertainties ( $1\sigma$ ) of computed altitudes, calculated as described above, range from ~100 m to ~500 m (Table VII.4). They mainly depend on that linked to the K-Ar dating ( $\sigma_{\Delta t}$ ) of these relatively young flows (<50 ka) that are characterized by significant amount of atmospheric <sup>40</sup>Ar. For relative dating of superimposed flows, the estimate of a “fossil” exposure time is not affected by the 1% uncertainty on the absolute GL-O standard value. Moreover, for older flows (>1 Ma), since the atmospheric <sup>40</sup>Ar component becomes negligible, the main uncertainty will then be limited to the analytical error attached to K measurement (~1%) from flame emission spectroscopy. The absolute K-Ar age of the flow has thus a major influence on  $\sigma_{\Delta t}$  and therefore on the precision of the proposed paleoaltimeter. Indeed, to infer a reliable paleoaltitude, the effective “fossil” exposure time must be longer than the uncertainty associated with its K-Ar determination ( $\sigma_{\Delta t}$ ). Furthermore, the altitude resolution increases with the actual “fossil” exposure duration. For example, the K-Ar dating of a 5 Ma volcano will yield an exposure uncertainty  $\sigma_{\Delta t} = \sqrt{(0.01 \times 5 \cdot 10^6)^2 + (0.01 \times 5 \cdot 10^6)^2} \sim 71$  kyr. A “fossil” exposure time of 100 kyr is then able to yield a ~1300 m resolution for a 4000 m paleoaltitude record at 30° latitude, while a 200 kyr “fossil” exposure time improves the resolution to ~670 m (Fig. VII.6a). However, under favorable conditions (*i.e.* high K and low Ca contents) the <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar technique can allow absolute dating of Ma-aged basaltic flows with uncertainty below 1% (Renne et al., 1998), (McDougall and Harrison, 1999).

For Ma-aged flows, unraveling the cosmogenic  $^3\text{He}$  in mafic phenocrysts might have to overcome several limitations (mainly the necessity to compute radiogenic  $^4\text{He}^*$  and nucleogenic  $^3\text{He}$ ). Recent studies (Williams et al., 2005), (Margerison et al., 2005) nevertheless demonstrated that cosmogenic  $^3\text{He}$  can be measured in clinopyroxenes with reliability and precision (uncertainty  $\sigma_c < 10\%$ ) on several Ma-aged mafic rocks.



**Fig. VII.6 – (a) Altitudinal imprecision (m) against the volcano age** for effective exposure durations ( $\Delta t$ ) of 100 and 200 kyr and paleoaltitude record of 500 and 4000 m. This simulation is performed for  $30^\circ$  latitude, with 1% error on the absolute K-Ar dating, 10% uncertainty on production rates ( $\sigma_p$ ) and 5% uncertainty on cosmogenic nuclide measurement ( $\sigma_c$ ).

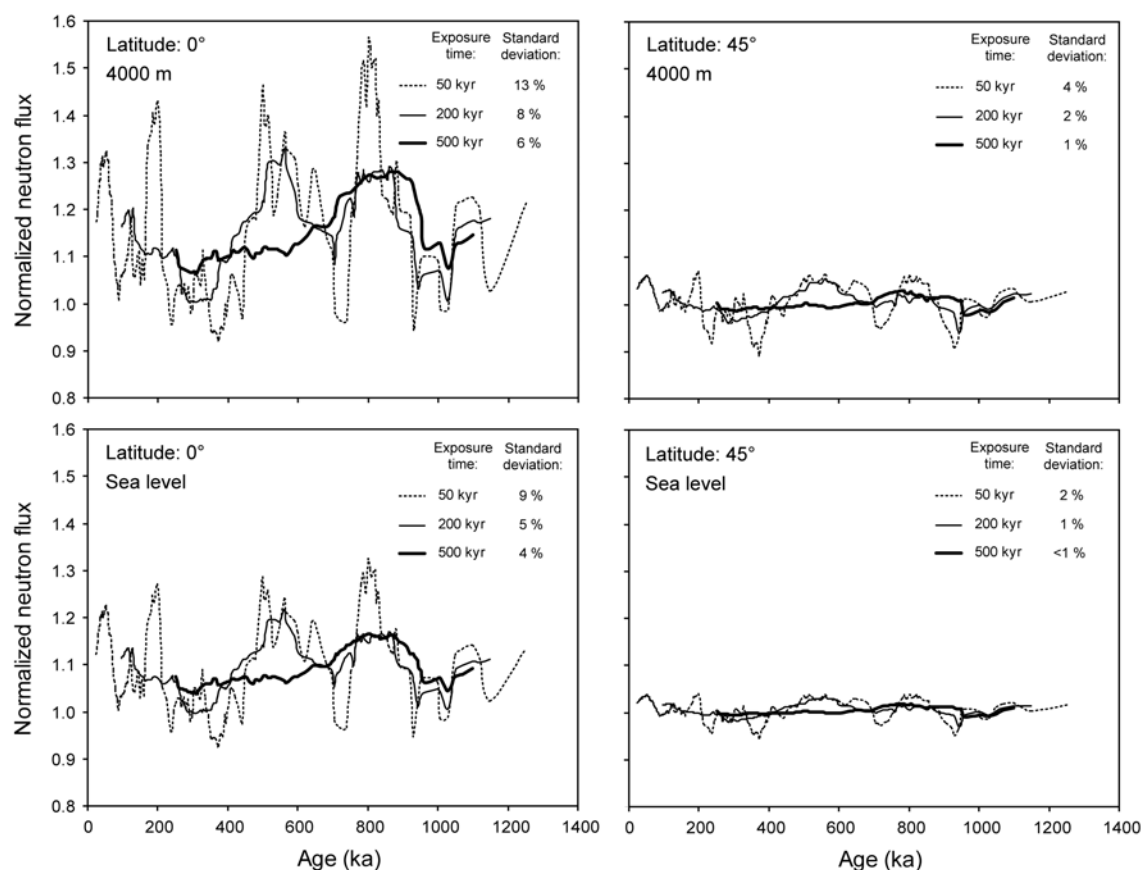
**(b) Influences of (i) erosion ( $\epsilon = 1, 3$  and  $10 \text{ m.Myr}^{-1}$ ) on paleoaltitude underestimate (dotted curves), and of (ii) exposure time uncertainty ( $\sigma_{\Delta t} = 50 \text{ kyr}$  and  $100 \text{ kyr}$ ) on paleoaltitude imprecision (solid curves), plotted vs the effective "fossil" exposure duration  $\Delta t$ .** This simulation is valid for an effective paleoaltitude 4000 m record at  $30^\circ$  latitude, with  $\sigma_c = 5\%$  and  $\sigma_p = 10\%$ .

The cosmogenic nuclides past production rates accuracy also relies on extrapolation of the neutron flux over several million years. Although  $^3\text{He}_c$  calibration studies do not extend beyond the last 1 Myr (*e.g.* (Cerling and Craig, 1994), (Licciardi et al., 1999), (Dunai and Wijbrans, 2000)), magnetic paleointensity data (Merrill et al., 1998) suggest that extension of Quaternary production rates up to at least the last 10 Myr is justified (Dunai, 2001). The duration of the “fossil” exposure time also has an influence on the paleoaltitude precision through its smoothing effect on paleointensity fluctuations, and, consequently, on cosmogenic nuclides production rates variations. To evaluate this effect, the evolution of the neutron flux through time was reconstructed from a high-frequency VDM database of the last 1.4 Myr (Carcaillet et al.). Since the method aims to record paleoaltitudes on older time scales, this database is supposed to be representative of the actual fluctuations up to at least the last 10 Myr. Equations described by Dunai (Dunai, 2001) were used to convert VDM into neutron flux. The influence of the “fossil” exposure time is simulated by running-mean integration on variable durations (50, 200 and 500 kyr) (Fig. VII.7). The sensitivity of the neutron flux to the dipole intensity rises for either increasing altitude or decreasing latitude. However, Fig. VII.7 shows that the amplitude of the fluctuations depends more strongly on latitude than on altitude. This simulation also highlights the smoothing effect of exposure duration. At  $0^\circ$  and 4000 m, for a 500 kyr exposure time, the standard deviation of the neutron flux does not exceed 6%, while it reaches 13% for 50 kyr. At low latitudes, paleoaltitude investigation thus requires exposure durations long enough to limit the uncertainty attached to the VDM fluctuations. On the other hand, at high latitudes, where the cutoff rigidity remains constant (0 GV), the paleoaltimeter accuracy is not affected by these geomagnetic paleointensity instabilities, whatever the exposure time.

Therefore, increasing the effective exposure time improves the altitude resolution by both averaging out geomagnetic fluctuations and reducing contribution of the  $\sigma_{\Delta t}$  uncertainty. Nevertheless, long exposure time also increases the probability that erosion affected the “fossil” cosmogenic record. The altitude underestimate implied by erosion is simulated for different denudation rates ( $\varepsilon = 1, 3$  and  $10 \text{ m.Myr}^{-1}$ ) over against the actual “fossil” exposure duration, for a recorded paleoaltitude of 4000 m at  $30^\circ$  latitude (Fig. VII.6b). Altitude imprecision induced by the uncertainty on exposure duration is also plotted *vs* the effective exposure time for two values of  $\sigma_{\Delta t}$  (50 and 100 kyr). This simulation actually allows evaluating the best “fossil” exposure duration. It indeed appears on Fig. VII.6b that the



optimal  $\Delta t$  value ranges from  $\sim 100$  kyr ( $\varepsilon = 10 \text{ m.Myr}^{-1}$  and  $\sigma_{\Delta t} = 50$  kyr) to  $\sim 600$  kyr ( $\varepsilon = 1 \text{ m.Myr}^{-1}$  and  $\sigma_{\Delta t} = 100$  kyr).



**Fig. VII.7 – Simulated smoothing effects of the “fossil” exposure duration on past neutron flux fluctuations.**

Neutron flux fluctuations are computed using VDM values from the [Carcaillet et al. \(Carcaillet et al., 2004\)](#) database and neutron flux equations of [Dunai \(Dunai, 2001\)](#). The smoothing effect of different exposure durations ( $\Delta t = 50, 200$  and  $500$  kyr) is simulated by running-mean integration of the neutron flux signal (normalized to the present value) at sea level and  $4000$  m, at respectively  $0^\circ$  and  $45^\circ$  latitudes.

For the Tibetan Plateau case (latitude  $\sim 35^\circ$ ), assuming an uncertainty  $\sigma_{\Delta t}$  of  $50$  kyr on exposure duration (corresponding to a  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating error of  $0.5\%$  on flows of a  $7$  Ma volcano), a minimum exposure time of  $100$  kyr is required to achieve a  $\leq 1000$  m resolution on a paleoaltitude record of  $4000$  m. Since the last glacial-interglacial cycle, mean erosion rates measured on bedrocks in the internal Tibetan Plateau are  $6 \pm 3 \text{ m.Myr}^{-1}$  ([Lal et al., 2003](#)). Such rates thus limit the resolution of the paleoaltimeter to  $1000$  m. However, the existence of ancient lava flow surfaces less eroded than this average value is likely, and would thus permit a better resolution to be achieved.

Latitude shift of the studied area since the “fossil” exposure may also limit the accuracy of the method for paleoaltitude determinations at mid and low latitudes ( $<60^\circ$ ). A  $5^\circ$  shift from an initial  $\sim 30^\circ$  latitude may generate a bias ranging from 4 to 6% on a 4000 m paleoaltitude record. However, paleomagnetic studies ([Westphal and Pozzi, 1983](#)), ([Cogné et al., 1995](#)) do not provide evidence of substantial latitude shifts of the Tibetan Plateau during the Cenozoic.

## 5 Conclusion

By demonstrating that  $^3\text{He}_c$  thermal loss and erosion do not quantitatively affect the altitude record on the tested Mount Etna flows, this study validated a new paleoaltimeter technique based on cosmogenic nuclides ( $^3\text{He}_c$ ) and K-Ar dating. Reliable cosmogenic-derived elevations were indeed computed with uncertainties  $\leq 500$  m investigating (paleo)exposed basaltic flows aged from  $6\pm 1$  to  $49\pm 7$  ka.

A careful investigation of all the parameters affecting the sensitivity, the accuracy and the precision of the proposed paleoaltimeter was however necessary to constrain the spatial and temporal range of its reliability. Paleoaltitude records over the Cenozoic are crucial to constrain the timing of, *e.g.*, the Tibetan Plateau uplift, or the subsidence of the Afar depression. This work implies that such studies should pay special attention to: (i) A sufficient “fossil” exposure duration, especially for low latitudes and high altitudes; (ii) Geomorphological features allowing evaluation of potential erosion of the “fossil” exposed flow; (iii) Accuracy and precision of the K-Ar or  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating. Theoretically, in favorable conditions, the proposed paleoaltimeter may reach a resolution better than 1000 m, even for 10 Ma records. However, establishing the altitudinal evolution of a plateau would most likely require the association of several independent paleoaltimeters, such as  $\delta^{18}\text{O}$  authigenic record ([Garzione et al., 2000](#)), basalt vesicularity ([Sahagian and Maus, 1994](#)) or paleoenthalpy estimate ([Forest et al., 1999](#)). Such a multiple approach will in addition permit the potential drawbacks affecting each independent paleoaltimeter to be crosschecked.

**Acknowledgements:** This research was funded by the French Ministère de la Recherche through the ACI-Blanche program. Mark Kurz and Ken Farley are thanked for their constructive reviews. Jean-Claude Tanguy provided us helpful guidance on the field. We are especially grateful to Laurent Zimmerman, Bouchaïb Tibari and Pascal Robert for their assistance in the CRPG Noble Gas Laboratory. Pete Burnard kindly improved the manuscript with valuable comments. We also acknowledge Bernard Marty, Edouard Bard, Nicolas Thouveny, Yves Marrocchi, Gilles Brocard and Reika Yokochi for fruitful discussions. Jérôme Amiotte is also sincerely thanked for his crucial help in providing molybdenum materials. This is CRPG contribution 1747.

## **Chapitre VIII**

## **Conclusion**

Les résultats de ce travail peuvent être regroupés en trois pôles fondamentaux. Ces trois aspects sont aussi interdépendants que les étages d'une fusée et il est donc préférable de les présenter selon un ordre logique. En effet, il faut pouvoir mesurer précisément les isotopes cosmogéniques et connaître leurs véritables taux de production avant de quantifier correctement les processus de surface. De même, un protocole analytique fiable est un préalable indispensable à l'amélioration de la connaissance des taux de production par calibration sur les objets naturels.

- **Amélioration des techniques d'analyse des isotopes cosmogéniques  $^3\text{He}$  et  $^{10}\text{Be}$**

Les tests de réévaluation de la technique standard (Kurz, 1986) pour l'analyse du  $^3\text{He}_c$  dans les minéraux maphiques ont mis en évidence une perte possible du  $^3\text{He}_c$  lors de l'étape de broyage préliminaire. Comme ce problème semble affecter seulement les grains les plus finement broyés, la solution proposée est de supprimer la fraction inférieure à 150 microns avant la fusion des échantillons. Selon le protocole de broyage utilisé, la sous-estimation de la concentration réelle pourrait atteindre près de 20% ; il n'est pas à exclure que plusieurs études antérieures aient pu être entachées par ce biais. La résolution de ce problème, par une suppression rigoureuse de la fraction broyée, devrait permettre d'améliorer la justesse des futures mesures de  $^3\text{He}_c$  et de diminuer leur dispersion. Néanmoins, de nouvelles expériences sont nécessaires pour comprendre quels sont les mécanismes qui gouvernent la perte observée et son intensité.

Parallèlement, une nouvelle méthode a été développée pour la mesure du  $^{10}\text{Be}_c$  dans les olivines et les clinopyroxènes. Celle-ci propose de surmonter la difficulté de la décontamination atmosphérique par une étape préalable de broyage suivie par une lixiviation et une dissolution séquentielle des échantillons. Malgré des barres d'erreurs élevées (jusqu'à 20% à  $1\sigma$ ), la concentration *plateau* obtenue par les tests de dissolution séquentielle, ainsi que la bonne concordance des répliqués, sont encourageantes pour la fiabilité de la méthode.

Toutefois, il reste encore à résoudre des problèmes inhérents à la phase d'extraction chimique du béryllium qui semble compliquée par la présence des cations libérés lors de la dissolution des minéraux maphiques ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ). Des tests sur résines échangeuses d'ion sont en cours au CEREGE, avec pour objectif d'améliorer le rendement d'extraction chimique et ainsi la fiabilité de cette nouvelle méthode.

Un autre point qui devra être testé à l'avenir est la capacité de ce protocole à décontaminer correctement les minéraux très anciens et/ou très altérés. En effet, ce test n'a été

conduit que sur des échantillons dont l'âge de cristallisation et d'exposition est inférieur à 50 ka.

- **Calibration des taux de production de  $^3\text{He}$  et  $^{10}\text{Be}$  dans olivines et pyroxènes**

L'amélioration des techniques de mesure du  $^3\text{He}_c$  et du  $^{10}\text{Be}_c$  a été un préalable à la détermination de nouveaux taux de production de référence.

En analysant les phénocristaux de 3 coulées basaltiques du Mont Etna (Sicile, 38°N) indépendamment datées par K-Ar, un taux de production (SLHL P<sub>10</sub>) de  $4.4 \pm 0.6 \text{ at.g}^{-1}.\text{a}^{-1}$  est proposé pour le  $^{10}\text{Be}_c$  dans les clinopyroxènes (normalisé avec le facteur de [\(Stone, 2000\)](#)).

De même, l'analyse de la concentration en  $^3\text{He}_c$  sur 5 coulées datées par K-Ar (Mt Etna, Sicile, 38°N et Mauna Kea, Hawaii, 19°N) et  $^{14}\text{C}$  (Mauna Loa, Hawaii, 19°N) a donné un taux de production (SLHL P<sub>3</sub>) de  $128 \pm 5 \text{ at.g}^{-1}.\text{a}^{-1}$  pour le  $^3\text{He}_c$  dans les olivines (Fo<sub>80</sub>) (normalisé avec le facteur de [\(Stone, 2000\)](#)). Ce chiffre est ~15% supérieur à la valeur de référence de 110-115  $\text{at.g}^{-1}.\text{a}^{-1}$  utilisée aujourd'hui.

Ces deux résultats ne sont qu'une petite contribution numérique et spatiale à l'effort mondial en cours pour la calibration des taux de production (CRONUS Earth et CRONUS EU). Les futures données obtenues sur les autres sites de calibration avec des protocoles analytiques affinés permettront de dire s'il faut vraiment réviser à la hausse la valeur de référence pour le  $^3\text{He}$  dans les olivines.

Plus généralement, l'amélioration de la connaissance des taux de production permettrait d'améliorer la résolution temporelle des méthodes fondées sur les cosmonucléides. Par exemple, il serait possible de comparer finement les chronologies glaciaires établies sur différents continents, ce que ne permet pas l'incertitude actuelle de 15% associée à l'ajustement spatial de  $P^{\text{SLHL}}$ .

- **Valorisation des applications et développement de nouvelles techniques**

L'étude consacrée à la chronologie glaciaire du Mauna Lea (Hawaii) par datation  $^3\text{He}$  cosmogénique a permis de (i) mettre au point une stratégie d'échantillonnage adaptée aux objets morainiques, de (ii) dater le dernier maximum glaciaire (DMG) local entre 19 et 16 ka et (iii) de reconstituer les conditions paléoclimatiques des hautes altitudes du Pacifique Central depuis 20 ka. En particulier, l'utilisation d'un modèle d'écoulement glaciaire a contraint l'amplitude du refroidissement au DMG à  $7 \pm 1^\circ\text{C}$  au-delà de 3000 m. Le réchauffement post glaciaire consécutif ne s'est pas installé avant ~15 ka. Ce résultat atteste

du retard de cette zone vis-à-vis du reste du globe, comme le laisse supposer l'enregistrement des paléotempératures des eaux de surfaces (Lee et al., 2001). Cette étude confirme que les glaciers peuvent être considérés comme des traceurs paléoclimatiques fiables. Par conséquent l'affinement des méthodes de datation des objets glaciaires (par les cosmonucléides...) est un chantier qui produira aussi des avancées majeures en paléoclimatologie.

Enfin, les bases théoriques et les simulations numériques présentées aux chapitres VI et VII laissent supposer que les expositions fossiles (et anciennes) ont le potentiel pour aborder plusieurs problèmes encore mal résolus, comme la mesure des paléoaltitudes des massifs cénozoïques, les variations des paléo-taux d'érosion depuis 5 Ma ou encore le flux éruptif des grandes crises volcaniques. Cependant, la plupart des nouvelles méthodes proposées sous forme théorique au chapitre VI doivent encore passer l'étape de validation sur des objets géologiques. Cette étape a été franchie avec succès par la méthode de paléoaltimétrie testée sur des coulées fossiles du Mt Etna (Chap. VII).

## **Bibliographie**



- Ackert, R.P., Singer, B.S., Guillou, H., Kaplan, M.R., and Kurz, M.D., 2003, Long-term cosmogenic  $^3\text{He}$  production rates from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and K-Ar dated Patagonian lava flows at 47°S: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 210, p. 119-136.
- Andrews, J.N., and Kay, R.L.F., 1982, Natural production of tritium in permeable rocks: *Nature*, v. 298, p. 361-363.
- Blard, P.-H., Lave, J., Pik, R., Quidelleur, X., Bourles, D., and Kieffer, G., 2005, Fossil cosmogenic  $^3\text{He}$  record from K-Ar dated basaltic flows of Mount Etna volcano (Sicily, 38°N): Evaluation of a new paleoaltimeter: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 236, p. 613-631.
- Blard, P.-H., Pik, R., Lavé, J., Bourlès, D., Burnard, P.G., Yokochi, R., Marty, B., and Trusdell, F., 2006, Cosmogenic  $^3\text{He}$  production rates revisited from evidences of grain size dependent release of matrix sited helium: *Earth and Planetary Science Letters*, in press.
- Bordoni, P., and Valensise, G., 1998, Deformation of the 125 ka marine terrace in Italy: tectonic implications, *in* Stewart, I.S., and Vita-Finzi, C., eds., *Coastal Tectonics*, v. 146: London, Geological Society Special Publications, p. 71-110.
- Bourles, D., Raisbeck, G.M., and Yiou, F., 1989,  $^{10}\text{Be}$  and  $^9\text{Be}$  in marine sediments and their potential for dating: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 443-452.
- Braithwaite, R.J., and Olesen, O.B., 1985, Ice ablation in West Greenland in relation to air temperature and global radiation: *Z. Gletscherkd. Glazialgeol.*, v. 20, p. 155-168.
- Branca, S., 2003, Geological and geomorphological evolution of the Etna volcano NE flank relationships between lava flow and erosional processes in the Alcantara Valley (Italy): *Geomorphology*, v. 53, p. 247-261.
- Brandt, U., Nowaczyk, N.R., Ramrath, A., Brauer, A., Mingram, J., Wulf, S., and Negendank, J.F.W., 1999, Palaeomagnetism of Holocene and Late Pleistocene sediments from Lago di Mezzano and Lago Grande di Monticchio (Italy): initial results: *Quaternary Science Reviews*, v. 18, p. 961-976.
- Braucher, R., Brown, E.T., Bourlès, D.L., and Colin, F., 2003, *In situ* produced  $^{10}\text{Be}$  measurements at great depths: implications for production rates by fast muons: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 211, p. 251-258.
- Braucher, R., Blard, P.-H., Benedetti, L., and Bourlès, D., in press, Extending  $^{10}\text{Be}$  applications to carbonate rich and mafic environments., *Geological Society of America*.
- Brocard, G.Y., van der Beek, P.A., Bourles, D.L., Siame, L.L., and Mugnier, J.L., 2003, Long-term fluvial incision rates and postglacial river relaxation time in the French Western Alps from  $^{10}\text{Be}$  dating of alluvial terraces with assessment of inheritance, soil development and wind ablation effects: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 209, p. 197-214.
- Brook, E.J., Brown, E.T., Kurz, M.D., Ackert, R.P., Raisbeck, G.M., and Yiou, F., 1995, Constraints on age, erosion, and uplift of Neogene glacial deposits in the Transantarctic Mountains determined from in situ cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$ : *Geology*, v. 23, p. 1063-1066.

- Brown, E.T., Edmond, J.M., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Kurz, M.D., and Brook, E.J., 1991, Examination of surface exposure ages of Antarctic moraines using *in situ* produced  $^{10}\text{Be}$  And  $^{26}\text{Al}$ : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 2269-2283.
- Brown, E.T., Molnar, P., and Bourles, D.L., 2005, Comment on "Slip-rate measurements on the Karakorum Fault may imply secular variations in fault motion": *Science*, v. 309.
- Brown, L., Pavich, M.J., Hickman, R.E., Klein, J., and Middleton, R., 1988, Erosion of the Eastern United-States observed with  $^{10}\text{Be}$ : *Earth Surface Processes and Landforms*, v. 13, p. 441-457.
- Brown, E.T., Stallard, R.F., Larsen, M.C., Raisbeck, G.M., and Yiou, F., 1995, Denudation rates determined from the accumulation of *in situ* produced  $^{10}\text{Be}$  in the Luquillo experimental forest, Puerto-Rico: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 129, p. 193-202.
- Burnard, P.G., and Farley, K.A., 2000, Calibration of pressure dependent sensitivity and discrimination in Nier-type noble gas ion sources: G3, p. 2000GC00038.
- Caffee, M.W., Goswami, J.N., Hohenberg, C.M., Marti, K., and Reedy, R.C., 1988, Irradiation records in meteorites, *in* Kerridge, J.F., ed., *Meteorites and the Early Solar System*: Tuscon, University of Arizona Press, p. 205-245.
- Carcaillet, J.T., Bourles, D.L., and Thouveny, N., 2004, Geomagnetic dipole moment and  $^{10}\text{Be}$  production rate intercalibration from authigenic  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  for the last 1.3 Ma: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 5.
- Carlut, J., Courtillot, V., and Hulot, G., 1999, Over how much time should the geomagnetic field be averaged to obtain the mean-paleomagnetic field? *Terra Nova*, v. 11, p. 239-243.
- Cassignol, C., and Gillot, P.-Y., 1982, Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and applications: New York, Wiley, 159-179 p.
- Cerling, T.E., and Craig, H., 1994a, Geomorphology and *in situ* cosmogenic isotopes: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 22, p. 273-317.
- Cerling, T.E., and Craig, H., 1994b, Cosmogenic  $^3\text{He}$  production rates from 39°N to 46°N latitude, Western Usa and France: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, p. 249-255. (dernier+avantdernier+avant avant dernier+avant avant avnat dernier chap
- Chadwick, O.A., Gavenda, R.T., Kelly, E.F., Ziegler, K., Olson, C.G., Elliott, W.C., and Hendricks, D.M., 2003, The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils: *Chemical Geology*, v. 202, p. 195-223.
- Chester, D.K., Duncan, A.M., Guest, J.E., and Kilburn, C.R.J., 1985, Mount Etna: The anatomy of a volcano: London, Chapman and Hall.
- Chevalier, M.L., Ryerson, F.J., Tapponnier, P., Finkel, R.C., Van der Woerd, J., Li, H.B., and Liu, Q., 2005, Slip-rate measurements on the Karakorum Fault may imply secular variations in fault motion: *Science*, v. 307, p. 411-414.

- Clapp, E.M., Bierman, P.R., Schick, A.P., Lekach, J., Enzel, Y., and Caffee, M., 2000, Sediment yield exceeds sediment production in arid region drainage basins: *Geology*, v. 28, p. 995-998.
- Cogné, J.-P., Chen, Y., Courtillot, V., Rocher, F., Wang, G., Bai, M., and You, H., 1995, A paleomagnetic study of Mesozoic sediments from the Junggar and Turfan basins, northwestern China: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 133, p. 353-366.
- Coulie, E., Quidelleur, X., Gillot, P.Y., Courtillot, V., Lefevre, J.C., and Chiesa, S., 2003, Comparative K-Ar and Ar/Ar dating of Ethiopian and Yemenite Oligocene volcanism: implications for timing and duration of the Ethiopian traps: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 206, p. 477-492.
- Courtillot, V., 1999, *Evolutionary catastrophes: the science of mass extinction*: Cambridge, Cambridge University Press, 171 p.
- Courtillot, V.E., and Renne, P.R., 2003, On the ages of flood basalt events: *Comptes Rendus Geoscience*, v. 335, p. 113-140.
- Davis, W.M., 1991, The Colorado Front Range: a study on physiographic presentation: *Assoc. Am. Geogr. Ann.*, v. 1, p. 21-83.
- Dethier, D.P., and Lazarus, E.D., in press, Geomorphic inferences from regolith thickness, chemical denudation and CRN erosion rates near the glacial limit, Boulder Creek catchment and vicinity, Colorado: *Geomorphology*.
- Dorn, R.I., Phillips, F.M., Zreda, M.G., Wolfe, E.W., Jull, A.J.T., Donahue, D.J., Kubik, P.W., and Sharma, P., 1991, *Glacial Chronology: Research & Exploration*, v. 7, p. 456-471.
- Dunai, T.J., 2000, Scaling factors for production rates of *in situ* produced cosmogenic nuclides: a critical reevaluation: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 176, p. 157-169.
- Dunai, T.J., 2001, Influence of secular variation of the geomagnetic field on production rates of *in situ* produced cosmogenic nuclides: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 193, p. 197-212.
- Dunai, T.J., and Wijbrans, J.R., 2000, Long-term cosmogenic  $^3\text{He}$  production rates (152 ka-1.35 Ma) from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dated basalt flows at 29°N latitude: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 176, p. 147-156.
- Dunne, J., Elmore, D., and Muzikar, P., 1999, Scaling factors for the rates of production of cosmogenic nuclides for geometric shielding and attenuation at depth on sloped surfaces: *Geomorphology*, v. 27, p. 3-11.
- Eiler, J.M., Farley, K.A., Valley, J.W., Hofmann, A.W., and Stolper, E.M., 1996, Oxygen isotope constraints on the sources of Hawaiian volcanism: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 144, p. 453-467.
- England, P., and Houseman, G., 1989, Extension during continental convergence, with application to the Tibetan Plateau: *Journal of Geophysical Research - Solid Earth And Planets*, v. 94, p. 17561-17579.

- Farrera, I., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Ramstein, G., Guiot, J., Bartlein, P.J., Bonnefille, R., Bush, M., Cramer, W., von Grafenstein, U., Holmgren, K., Hooghiemstra, H., Hope, G., Jolly, D., Lauritzen, S.E., Ono, Y., Pinot, S., Stute, M., and Yu, G., 1999, Tropical climates at the Last Glacial Maximum: a new synthesis of terrestrial palaeoclimate data. I. Vegetation, lake levels and geochemistry: *Climate Dynamics*, v. 15, p. 823-856.
- Fluteau, F., 2003, Earth dynamics and climate changes: *Comptes Rendus Geosciences*, v. 335, p. 157-174.
- Foley, S.F., and Jenner, G.A., 2004, Trace element partitioning in lamproitic magmas - the Gaussberg olivine leucitite: *Lithos*, v. 75, p. 19-38.
- Forest, C.E., Wolfe, J.A., Molnar, P., and Emanuel, K.A., 1999, Paleoaltimetry incorporating atmospheric physics and botanical estimates of paleoclimate: *Geological Society Of America Bulletin*, v. 111, p. 497-511.
- Francou, B., Vuille, M., Wagnon, P., Mendoza, J., and Sicart, J.E., 2003, Tropical climate change recorded by a glacier in the central Andes during the last decades of the twentieth century: Chacaltaya, Bolivia, 16°S: *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, v. 108.
- Friedmann, E.I., and Weed, R., 1987, Microbial trace-fossil formation, biogenous, and abiotic weathering in the Antarctic Cold Desert: *Science*, v. 236, p. 703-705.
- Garzzone, C.N., Quade, J., DeCelles, P.G., and English, N.B., 2000, Predicting paleoelevation of Tibet and the Himalaya from delta <sup>18</sup>O vs. altitude gradients in meteoric water across the Nepal Himalaya: *Earth And Planetary Science Letters*, v. 183, p. 215-229.
- Gayer, E., 2003, Taux d'érosion et chronologie glaciaire en Himalaya. Développements et applications de la mesure d'hélium cosmogénique dans les grenats.: Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Gayer, E., Pik, R., Lave, J., France-Lanord, C., Bourles, D., and Marty, B., 2004, Cosmogenic <sup>3</sup>He in Himalayan garnets indicating an altitude dependence of the <sup>3</sup>He/10Be production ratio: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 229, p. 91-104.
- Gillot, P.-Y., and Cornette, Y., 1986, The Cassinot technique for potassium-argon dating, precision and accuracy: examples from late Pleistocene to recent volcanics from southern Italy: *Chemical Geology*, v. 59, p. 205-222.
- Gillot, P.-Y., Cornette, Y., Max, N., and Floris, B., 1992, Two reference materials, trachytes MDO-G and ISH-G, for argon dating (K-Ar and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar) of Pleistocene and Holocene rocks: *Geostandard Newsletter*, v. 16, p. 55-60.
- Gillot, P.-Y., Kieffer, G., and Romano, R., 1994, The evolution of Mount Etna in the light of potassium-argon dating: *Acta Vulcanologica*, v. 5, p. 81-87.
- Gleadow, A.J.W., and Brown, R.W., 2000, Fission-track thermochronology and the long-term denudational response to tectonics, in Summerfield, M.A., ed., *Geomorphology and Global Tectonics*: New York, Wiley, p. 57-75.
- Gosse, J.C., Klein, J., Evenson, E.B., Lawn, B., and Middleton, R., 1995, <sup>10</sup>Be dating of the duration and retreat of the Last Pinedale glacial sequence: *Science*, v. 268, p. 1329-1333.

- Gosse, J.C., and Phillips, F.M., 2001, Terrestrial *in situ* cosmogenic nuclides: theory and application: Quaternary Science Reviews, v. 20, p. 1475-1560.
- Graham, D.W., Jenkins, W.J., Kurz, M.D., and Batiza, R., 1987, Helium isotopic disequilibrium and geochronology of glassy submarine basalts: Nature, v. 326, p. 384-386.
- Granger, D., in press, A review of burial dating methods using  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$ , in America, G.S.o., ed.
- Granger, D.E., Kirchner, J.W., and Finkel, R.C., 1997, Quaternary downcutting rate of the New River, Virginia, measured from differential decay of cosmogenic  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  in cave deposited alluvium: Geology, v. 25, p. 107-110.
- Granger, D.E., and Muzikar, P.F., 2001, Dating sediment burial with *in situ*-produced cosmogenic nuclides: theory, techniques, and limitations: Earth And Planetary Science Letters, v. 188, p. 269-281.
- Gregory, K.M., and Chase, C.G., 1992, Tectonic significance of paleobotanically estimated climate and altitude of the Late Eocene erosion surface, Colorado: Geology, v. 20, p. 581-585.
- Guerrin, G., communication privée.
- Guyodo, Y., and Valet, J.P., 1999, Global changes in intensity of the Earth's magnetic field during the past 800 kyr: Nature, v. 399, p. 249-252.
- Hancock, G.S., Anderson, R.S., Chadwick, O.A., and Finkel, R.C., 1999, Dating fluvial terraces with  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  profiles: application to the Wind River, Wyoming: Geomorphology, v. 27, p. 41-60.
- Harper, J.T., and Humphrey, N.F., 2003, High altitude Himalayan climate inferred from glacial ice flux: Geophysical Research Letters, v. 30, p. 1764-1767.
- Hilton, D.R., Hammerschmidt, K., Teufel, S., and Friedrichsen, H., 1993, Helium isotope characteristics of Andean geothermal fluids and lavas: Earth and Planetary Science Letters, v. 120, p. 265-282.
- Hofmann, C., Courtillot, V., Feraud, G., Rochette, P., Yirgu, G., Ketefo, E., and Pik, R., 1997, Timing of the Ethiopian flood basalt event and implications for plume birth and global change: Nature, v. 389, p. 838-841.
- Hostetler, S.W., and Clark, P.U., 2000, Tropical climate at the last glacial maximum inferred from glacier mass-balance modeling: Science, v. 290, p. 1747-1750.
- Hotchkiss, S., and Juvik, J.O., 1999, A Late-Quaternary pollen record from Ka'au crater, O'ahu, Hawai'i: Quaternary Research, v. 52, p. 115-128.
- Ivy-Ochs, S., Kubik, P.W., Masarik, J., Wieler, R., Bruno, L., and Schluchter, C., 1998, Preliminary results on the use of pyroxene for  $^{10}\text{Be}$  surface exposure dating: Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, v. 78, p. 375-382.
- Kabata-Pendias, A., and Pendias, H., 1992, Trace Elements in Soil and Plants, CRC Press.

- Kageyama, M., Harrison, S.P., and Abe-Ouchi, A., 2005, The depression of tropical snowlines at the last glacial maximum: What can we learn from climate model experiments? *Quaternary International*, v. 138, p. 202-219.
- Kaser, G., and Osmaston, H.A., 2002, *Tropical glaciers*: Cambridge, Cambridge University Press, 207 p.
- Kohl, C.P., and Nishiizumi, K., 1992, Chemical isolation of quartz for measurement of in situ-produced cosmogenic nuclides: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 3583-3587.
- Kurz, M.D., 1986a, Cosmogenic helium in a terrestrial igneous rock: *Nature*, v. 320, p. 435-439.
- Kurz, M.D., 1986b, *In situ* production of terrestrial cosmogenic helium and some applications to geochronology: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, p. 2855-2862.
- Kurz, M.D., Jenkins, W.J., Hart, S.R., and Clague, D., 1983, Helium isotopic variations in volcanic-rocks from Loihi Seamount and the Island of Hawaii: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 66, p. 388-406.
- Kurz, M.D., and Kammer, D.P., 1991, Isotopic evolution of Mauna Loa volcano: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 103, p. 257-269.
- Laabs, B.J.C., Mitchell, A., Plummer, D., and Mickelson, M., 2006, Climate during the last glacial maximum in the Wasatch and southern Uinta Mountains inferred from glacier modeling: *Geomorphology*, v. 75, p. 300-317.
- Lal, D., 1989, An important source of  $^4\text{He}$  (and  $^3\text{He}$ ) in diamonds: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 96, p. 1-7.
- Lal, D., 1991, Cosmic ray labeling of erosion surfaces: *in situ* nuclide production rates and erosion models: *Earth And Planetary Science Letters*, v. 104, p. 424-439.
- Lal, D., Harris, N.B.W., Sharma, K.K., Gud, Z., Ding, L., Liu, T., Dong, W., Caffee, M.W., and Jull, A.J.T., 2003, Erosion history of the Tibetan Plateau since the last interglacial: constraints from the first studies of cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  from Tibetan bedrock: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 217, p. 33-42.
- Lal, D., and Peters, B., 1967, Cosmic ray produced radioactivity on the Earth, *in* Springer, ed., *Handbuch der Physik*, Volume Vol. XLVI/2: Berlin, p. 551-612.
- Lee, K.E., and N.C., S., 1999, Cool surface waters of the subtropical North Pacific Ocean during the last glacial: *Nature*, v. 397, p. 512-514.
- Lee, K.E., Slowey, N.C., and Herbert, T.D., 2001, Glacial sea surface temperatures in the subtropical North Pacific: A comparison of  $\text{U-k}(37)'$ ,  $\delta 18\text{O}$ , and foraminiferal assemblage temperature estimates: *Paleoceanography*, v. 16, p. 268-279.
- Libarkin, J.C., Quade, J., Chase, C.G., Poths, J., and McIntosh, W., 2002, Measurement of ancient cosmogenic  $^{21}\text{Ne}$  in quartz from the 28 Ma Fish Canyon Tuff, Colorado: *Chemical Geology*, v. 186, p. 199-213.

- Licciardi, J.M., Clark, P.U., Brook, E.J., Pierce, K.L., Kurz, M.D., Elmore, D., and Sharma, P., 2001, Cosmogenic  $^3\text{He}$  and  $^{10}\text{Be}$  chronologies of the late Pinedale northern Yellowstone ice cap, Montana, USA: *Geology*, v. 29, p. 1095-1098.
- Licciardi, J.M., Kurz, M.D., Clark, P.U., and Brook, E.J., 1999, Calibration of cosmogenic  $^3\text{He}$  production rates from Holocene lava flows in Oregon, USA, and effects of the Earth's magnetic field: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 172, p. 261-271.
- Licciardi, J.M., Kurz, M.D., and Curtice, J.M., 2006, Cosmogenic  $^3\text{He}$  production rates from Holocene lava flows in Iceland: *Earth and Planetary Science Letters*, v. in press.
- Lide, D.R., 1999, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Boca Raton Fla., 14-22 p.
- Ludwig, K.R., Szabo, B.J., Moore, J.G., and Simmons, K.R., 1991, Crustal subsidence rate off Hawaii determined from  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  ages of drowned coral reefs: *Geology*, v. 19, p. 171-174.
- Margerison, H.R., Phillips, W.M., Stuart, F.M., and Sugden, D.E., 2005, Cosmogenic  $^3\text{He}$  concentrations in ancient flood deposits from the Coombs Hills, northern Dry Valleys, East Antarctica: interpreting exposure ages and erosion rates: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 230, p. 163-175.
- Mark, B.G., Harrison, S.P., Spessa, A., New, M., Evans, D.J.A., and Helmens, K.F., 2005, Tropical snowline changes at the last glacial maximum: A global assessment: *Quaternary International*, v. 138, p. 168-201.
- Marti, K., and Craig, H., 1987, Cosmic-ray produced neon and helium in the summit lavas of Maui: *Nature*, v. 325, p. 335-337.
- Marty, B., Trull, T., Lussiez, P., Basile, I., and Tanguy, J.C., 1994, He, Ar, O, Sr And Nd isotope constraints on the origin and evolution of Mount Etna magmatism: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 126, p. 23-39.
- Masarik, J., 2002, Numerical simulation of in-situ production of cosmogenic nuclides: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. A491-A491.
- Masarik, J., Frank, M., Schafer, J.M., and Wieler, R., 2001, Correction of *in situ* cosmogenic nuclide production rates for geomagnetic field intensity variations during the past 800,000 years: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 65, p. 2995-3003.
- Masarik, J., and Reedy, R.C., 1995, Terrestrial cosmogenic-nuclide production systematics calculated from numerical simulations: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 136, p. 381-395.
- Masarik, J., and Reedy, R.C., 1996, Monte Carlo simulation of the *in situ* produced cosmogenic nuclides: *Radiocarbon*, v. 38, p. 163-164.
- Masarik, J., and Wieler, R., 2003, Production rates of cosmogenic nuclides in boulders: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 216, p. 201-208.
- Matmon, A., Bierman, P.R., Larsen, J., Southworth, S., Pavich, M., and Caffee, M., 2003, Temporally and spatially uniform rates of erosion in the southern Appalachian Great Smoky Mountains: *Geology*, v. 31, p. 155-158.

- Matsuda, J., Matsumoto, T., Sumino, H., Nagao, K., Yammaoto, J., Miura, Y., Kaneoka, I., Takahata, N., and Sano, Y., 2002, The  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio of the new internal He Standard of Japan (HESJ): *Geochemical Journal*, v. 36, p. 191-195.
- McDougall, I., and Harrison, T.M., 1999, *Geochronology and thermochronology by the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  method*: New York, Oxford Univ. Press, 269 p.
- McIntosh, W.C., 2001,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology results from Fish Canyon Tuff and Carpenter Ridge Tuff, Colorado, *in* McIntosh, W.C., and Heizler, M.T., eds.,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  Geochronology data files and reports, NM Bureau of Geology Open File Report 500, Ar-10, p. 17.
- Melieres, M.A., Martinerie, P., Raynaud, D., and Lliboutry, L., 1991, Glacial interglacial mean sea-level pressure change due to sea-level, ice-sheet and atmospheric mass changes: *Global and Planetary Change*, v. 89, p. 333-340.
- Merrill, R.T., McElhinny, M.W., and McFadden, P.L., 1998, *The magnetic field of the Earth*: San Diego, CA, Academic Press, 531 p.
- Meyer, H.W., 1992, Lapse rates and other variables applied to estimating paleoaltitudes from fossil floras: *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, v. 99, p. 71-99.
- Molnar, P., and England, P., 1990, Late Cenozoic uplift of mountain ranges and global climate change - Chicken or egg? *Nature*, v. 346, p. 29-34.
- Monaco, C., Tapponnier, P., Tortorici, L., and Gillot, P.Y., 1997, Late Quaternary slip rates on the Acireale-Piedimonte normal faults and tectonic origin of Mt. Etna (Sicily): *Earth and Planetary Science Letters*, v. 147, p. 125-139.
- Monaghan, M.C., Krishnaswami, S., and Turekian, K.K., 1986, The global-average production rate of  $^{10}\text{Be}$ : *Earth and Planetary Science Letters*, v. 76, p. 279-287.
- Moreira, M., and Madureira, P., 2005, Cosmogenic helium and neon in 11 Myr old ultramafic xenoliths: Consequences for mantle signatures in old samples: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 6.
- Morgan, W.J., 1981, Hot spot tracks and the opening of the Atlantic and Indian oceans: New York, C. Emiliani (Ed.), *The Sea*, Wiley Interscience, 443-487 p.
- Niedermann, S., Graf, T., Kim, J.S., Kohl, C.P., Marti, K., and Nishiizumi, K., 1994, Cosmic-ray produced  $^{21}\text{Ne}$  in terrestrial quartz - The neon inventory of Sierra Nevada quartz separates: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 125, p. 341-355.
- Niemi, N.A., Oskin, M., Burbank, D.W., Heimsath, A.M., and Gabet, E.J., 2005, Effects of bedrock landslides on cosmogenically determined erosion rates: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 237, p. 480-498.
- Nishiizumi, K., Klein, J., Middleton, R., and Craig, H., 1990, Cosmogenic  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$  and  $^3\text{He}$  in olivine from Maui lavas: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 98, p. 263-266.
- Noack, Y., Colin, F., Nahon, D., Delvigne, J., and Michaux, L., 1993, Secondary-mineral formation during natural weathering of pyroxene - Review and thermodynamic approach: *American Journal of Science*, v. 293, p. 111-134.



- Odin, G.S., 1982, Interlaboratory standards for dating purposes, *in* Odin, G.S., ed., Numerical Dating in Stratigraphy, Volume 1: Chichester, Wiley, p. 123-150.
- Ohmura, A., Kasser, P., and Funk, M., 1992, Climate at the equilibrium line of glaciers: *Journal of Glaciology*, v. 38, p. 397-411.
- Ohno, M., and Hamano, Y., 1993, Global analysis of the geomagnetic field - Time variation of the dipole moment and the geomagnetic pole in the Holocene: *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity*, v. 45, p. 1455-1466.
- Ozima, M., and Podosek, F., 2002, Noble gas geochemistry: New York, Cambridge Univ. Press, 286 p.
- Palumbo, L., Benedetti, L., Bourlès, D., Cinque, A., and Finkel, R., 2004, Slip history of the Magnola fault (Apennines, Central Italy) from  $^{36}\text{Cl}$  surface exposure dating: evidence for strong earthquakes over the Holocene: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 225, p. 163-176.
- Parman, S.W., Kurz, M.D., Hart, S.R., and Grove, T.L., 2005, Helium solubility in olivine and implications for high  $^3\text{He}/^4\text{He}$  in ocean island basalts: *Nature*, v. 437, p. 1140-1143.
- Peng, L., and King, J.W., 1992, A late quaternary geomagnetic secular variation record from Lake Waiau, Hawaii, and the question of the Pacific nondipole low: *Journal of Geophysical Research - Solid Earth*, v. 97, p. 4407-4424.
- Phillips, F.M., Zreda, M.G., Smith, S.S., Elmore, D., Kubik, P.W., and Sharma, P., 1990, Cosmogenic Chlorine-36 chronology for glacial deposits at Bloody Canyon, Eastern Sierra Nevada: *Science*, v. 248, p. 1529-1532.
- Philpotts, A.R., 1990, Principles of igneous and metamorphic petrology: NJ, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 498 p.
- Pigati, J.S., and Nathaniel, A.L., 2004, Geomagnetic effects on time-integrated cosmogenic nuclide production with emphasis on in situ  $^{14}\text{C}$  and  $^{10}\text{Be}$ : *Earth and Planetary Science Letters*, v. 226, p. 193-205.
- Pik, R., Blard, P.-H., Vigier, N., Lavé, J., Ayalew, D., and Yirgu, G., 2005, Preservation and erosion of a Cenozoic volcanic plateau assessed by cosmogenic nuclides. Constraints for the morpho-tectonic evolution of the Afar margin, AGU Fall meeting: San Francisco.
- Porter, S.C., 1979, Hawaiian glacial ages: *Quaternary Research*, v. 12, p. 161-187.
- Porter, S.C., and Swanson, T.W., 1998, Radiocarbon age constraints on rates of advance and retreat of the Puget Lobe of the Cordilleran ice sheet during the last glaciation: *Quaternary Research*, v. 50, p. 205-213.
- Quidelleur, X., Carlut, J., Soler, V., Valet, J.-P., and Gillot, P.-Y., 2003, The age and duration of the Matuyama-Brunhes transition from new K-Ar data from La Palma (Canary Islands) and revisited  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 208, p. 149-163.
- Quidelleur, X., Carlut, J., Soler, V., Valet, J.-P., and Gillot, P.-Y., 2003, The age and duration of the Matuyama-Brunhes transition from new K-Ar data from La Palma (Canary

- Islands) and revisited  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 208, p. 149-163.
- Quidelleur, X., Gillot, P.Y., Soler, V., and J.C., L., 2001, K/Ar dating extended into the last millennium: Application to the the youngest effusive episode of the Teide volcano (Spain): *Geophysical Research Letters*, v. 28, p. 3067-3070.
- Raymo, M.E., and Ruddiman, W.F., 1992, Tectonic forcing of Late Cenozoic climate: *Nature*, v. 359, p. 117-122.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., van der Plicht, J., and Weyhenmeyer, C.E., 2004, IntCal04 terrestrial radiocarbon age calibration, 0-26 cal kyr BP: *Radiocarbon*, v. 46, p. 1029-1058.
- Renne, P.R., Swisher, C.C., Deino, A.L., Karner, D.B., Owens, T.L., and DePaolo, D.J., 1998, Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating: *Chemical Geology*, v. 145, p. 117-152.
- Riebe, C.S., Kirchner, J.W., Granger, D.E., and Finkel, R.C., 2000, Erosional equilibrium and disequilibrium in the Sierra Nevada, inferred from cosmogenic  $^{26}\text{Al}$  and  $^{10}\text{Be}$  in alluvial sediment: *Geology*, v. 28, p. 803-806.
- Rochette, P., Tamrat, E., Feraud, G., Pik, R., Courtillot, V., Ketefo, E., Coulon, C., Hoffmann, C., Vandamme, D., and Yirgu, G., 1998, Magnetostratigraphy and timing of the Oligocene Ethiopian traps: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 164, p. 497-510.
- Romano, R., Mt Etna, naturalistic and touristic map: Firenze, Selca.
- Sahagian, D.L., and Maus, J.E., 1994, Basalt vesicularity as a measure of atmospheric pressure and palaeoelevation: *Nature*, v. 372, p. 449-451.
- Sarda, P., Staudacher, T., Allègre, C.J., and Lecomte, A., 1993, Cosmogenic neon and helium at Réunion: measurement of erosion rate: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 119, p. 405-417.
- Scarsi, P., 2000, Fractional extraction of helium by crushing of olivine and clinopyroxene phenocrysts: Effects on the  $^3\text{He}/^4\text{He}$  measured ratio: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, p. 3751-3762.
- Schafer, J.M., Ivy-Ochs, S., Wieler, R., Leya, J., Baur, H., Denton, G.H., and Schluchter, C., 1999, Cosmogenic noble gas studies in the oldest landscape on earth: surface exposure ages of the Dry Valleys, Antarctica: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 167, p. 215-226.
- Schaller, M., von Blanckenburg, F., Hovius, N., and Kubik, P.W., 2001, Large scale erosion rates from in situ produced cosmogenic nuclides in European river sediments: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 188, p. 441-458.
- Schaller, M., von Blanckenburg, F., Veldkamp, A., Tebbens, L.A., Hovius, N., and Kubik, P.W., 2002, A 30 000 yr record of erosion rates from cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  in Middle European river terraces: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 204, p. 307-320.

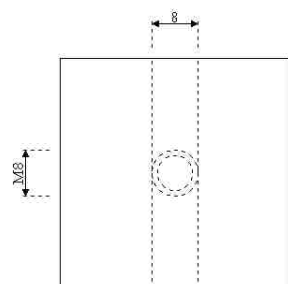
- Shimaoka, A., Kong, P., Finkel, R.C., Caffee, M.W., and Nishiizumi, K., 2002, The determination of in situ cosmogenic radionuclides in olivine: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. A709-A709.
- Shuster, D.L., and Farley, K.A., 2005, Diffusion kinetics of proton-induced  $^{21}\text{Ne}$ ,  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  in quartz: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 2349-2359.
- Sicart, J.E., Ribstein, P., Francou, B., and Gallaire, R., 2003, Precipitation and melting on a tropical glacier: the Zongo Glacier, Bolivia,  $16^\circ\text{S}$ : *Hydrological Sciences Journal - Journal des sciences hydrologiques*, v. 48, p. 799-808.
- Smith, J.A., Seltzer, G.O., Farber, D.L., Rodbell, D.T., and Finkel, R.C., 2005, Early local last glacial maximum in the tropical Andes: *Science*, v. 308, p. 678-681.
- Staudacher, T., and Allegre, C.J., 1991, Cosmogenic neon in ultramafic nodules from Asia and in quartzite from Antarctica: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 106, p. 87-102.
- Steiger, R.H., and Jäger, E., 1977, Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo and cosmochemistry: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 36, p. 359-362.
- Stocker, T.F., and et al., 2001, *Physical climate processes and feedbacks*: Cambridge, Cambridge University Press.
- Stone, J.O., 2000, Air pressure and cosmogenic isotope production: *Journal of Geophysical Research - Solid Earth*, v. 105, p. 23753-23759.
- Stone, J.O., Allan, G.L., Fifield, L.K., and Cresswell, R.G., 1996, Cosmogenic chlorine-36 from calcium spallation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 679-692.
- Stormer, C., 1934, On the trajectories of electric particles in the field of a magnetic dipole with applications to the theory of cosmic radiation: third communication: *Astrophysica Norvegica*, v. 1, p. 1-10.
- Tanguy, J.-C., 1978, Tholeiitic basalt magmatism of Mount Etna and its relations with alkaline series: *Contrib. Mineral. Petrol.*, v. 66, p. 51-67.
- Trull, T.W., Brown, E.T., Marty, B., Raisbeck, G.M., and Yiou, F., 1995, Cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  and  $^3\text{He}$  accumulation in Pleistocene beach terraces in Death-Valley, California, Usa - Implications for cosmic-ray exposure dating of young surfaces in hot climates: *Chemical Geology*, v. 119, p. 191-207.
- Trull, T.W., and Kurz, M.D., 1993, Experimental measurements of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$  mobility in olivine and clinopyroxene at magmatic temperatures: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 1313-1324.
- Trull, T.W., Kurz, M.D., and Jenkins, W.J., 1991, Diffusion of cosmogenic  $^3\text{He}$  in olivine and quartz - Implications for surface exposure dating: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 103, p. 241-256.
- Trusdell, F., unpublished data.

- Vázquez-Selem, L., and Phillips, F.M., 1998, Glacial chronology of Iztaccíhuatl volcano, central Mexico, based on cosmogenic  $^{36}\text{Cl}$  exposure ages and tephrochronology, AMQUA 15<sup>th</sup> Biennial Meeting Abstract Volume: Puerto Vallarta, México, p. 174.
- Vogt, P.R., 1972, Evidence for global synchronism in mantle plume convection, and possible significance for geology, v. 240, p. 338-342.
- Vogt, S., Herzog, G.F., and Reedy, R.C., 1990, Cosmogenic nuclides in extraterrestrial materials: Reviews of Geophysics, v. 28, p. 253-275.
- Webster, P.J., and Chou, L.C., 1980, Seasonal structure of a simple monsoon system: Journal of The Atmospheric Sciences, v. 37, p. 354-367.
- Wedepohl, K.H., 1974, Handbook of Geochemistry: Berlin, Springer-Verlag.
- Westphal, M., and Pozzi, J.-P., 1983, Paleomagnetic and plate tectonic constraints on the movement of Tibet: Tectonophysics, v. 98, p. 1-10.
- Willett, S.D., 1999, Orogeny and orography: The effects of erosion on the structure of mountain belts: Journal of Geophysical Research - Solid Earth, v. 104, p. 28957-28981.
- Williams, A.J., Stuart, F.M., Day, S.J., and Phillips, W.M., 2005, Using pyroxene microphenocrysts to determine cosmogenic  $^3\text{He}$  concentrations in old volcanic rocks: an example of landscape development in central Gran Canaria: Quaternary Science Reviews, v. 24, p. 211-222.
- Wolfe, E.W., Wise, W.S., and Dalrymple, G.B., 1997, The geology and petrology of Mauna Kea volcano, Hawaii - a study of postshield volcanism: U.S. Geological Survey professional paper, v. 1557.
- Yang, S., Odah, H., and Shaw, J., 2000, Variations in the geomagnetic dipole moment over the last 12 000 years: Geophysical Journal International, v. 140, p. 158-162.
- Yokochi, R., Marty, B., Pik, R., and Burnard, P., 2005, High  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in peridotite xenoliths from SW Japan revisited: Evidence for cosmogenic  $^3\text{He}$  released by vacuum crushing: Geochemistry Geophysics Geosystems, v. 6.

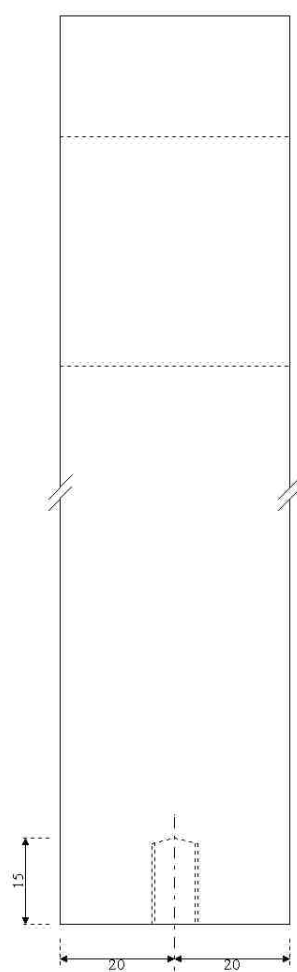
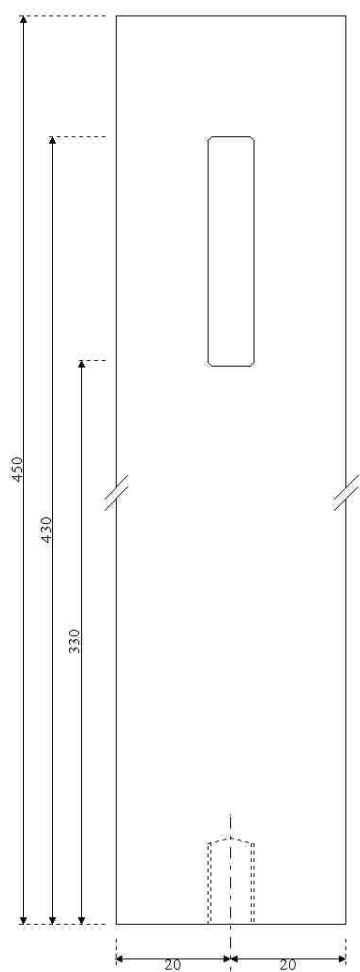


## **Annexe**

**Plans du four hautes températures conçu au CRPG**  
(Directeur technique : Laurent Zimmermann)

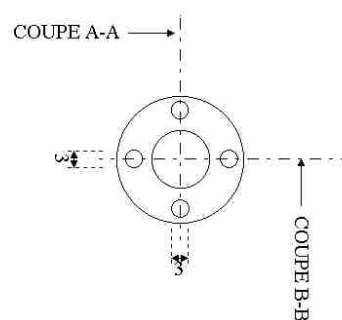


Fixation bati N°3  
 Matière : Aluminium  
 Nombre : 2

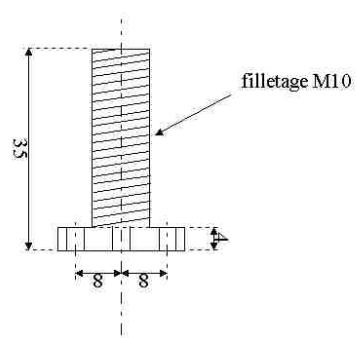


# PIECE N°3

Quantité : 3  
Cuivre

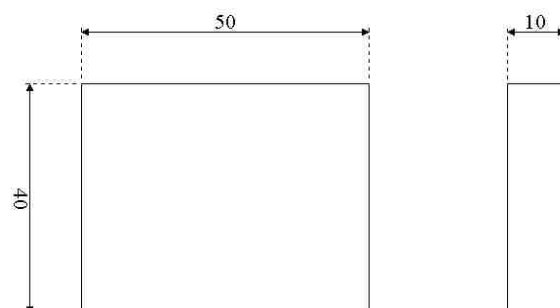


COUPE A-A  
et  
COUPE B-B

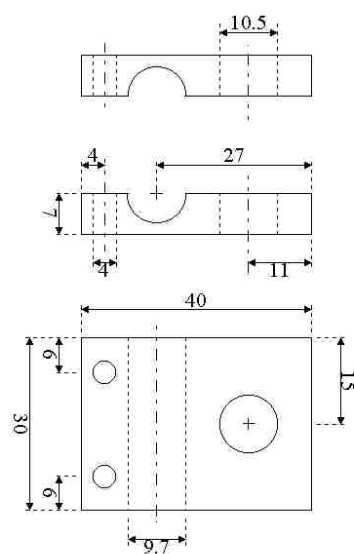




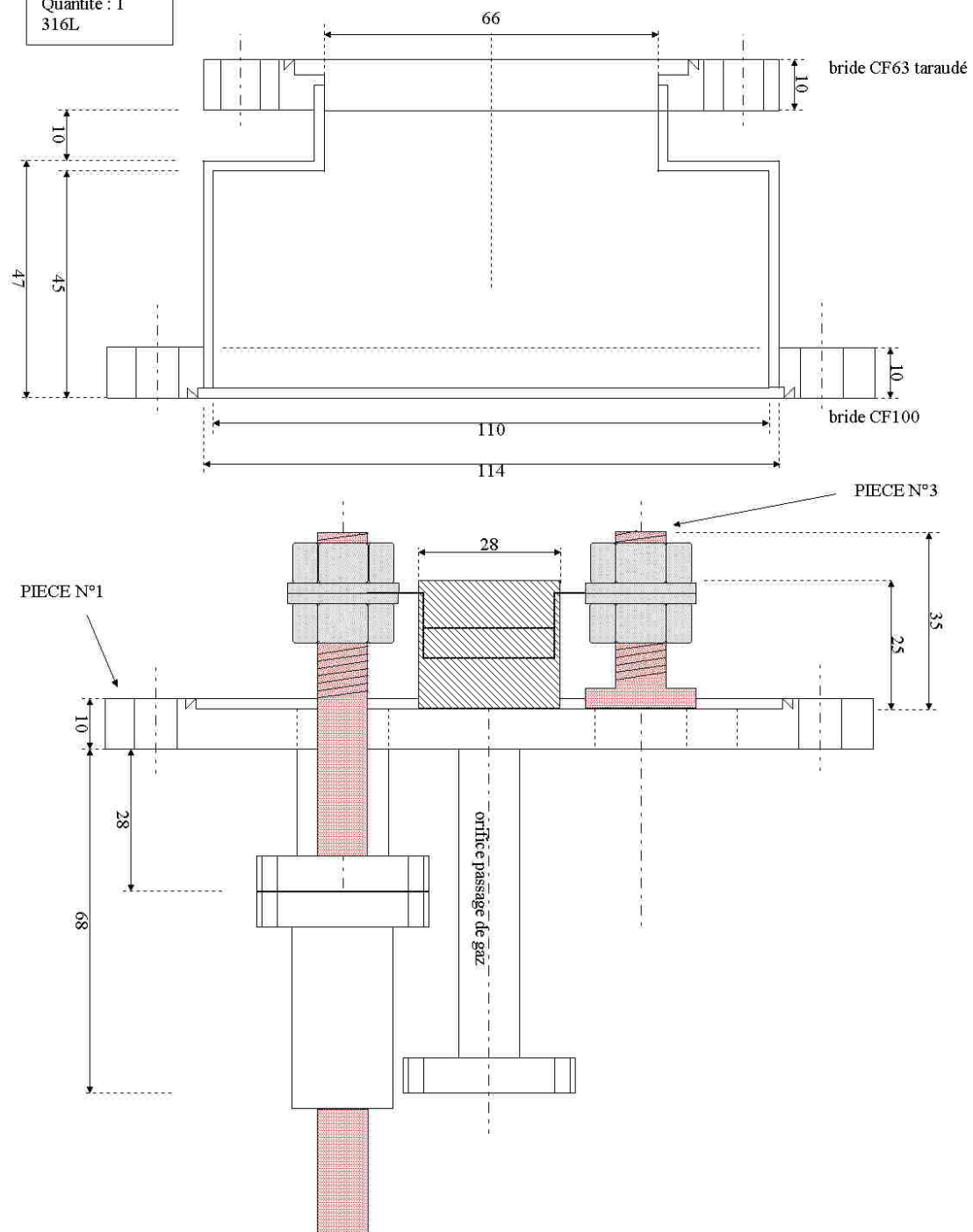
PIECE N°1  
Aluminium  
Qté : 2

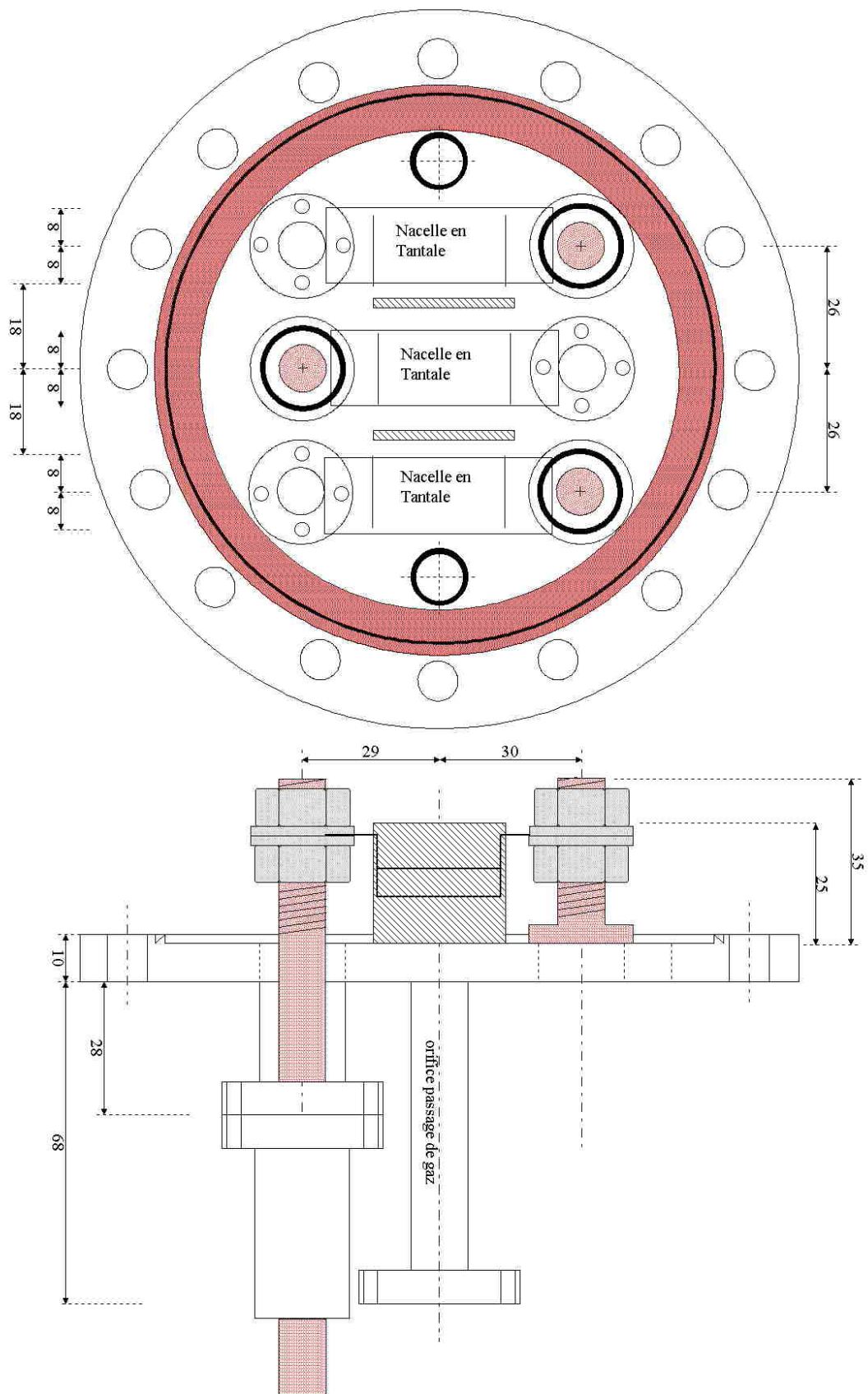


PIECE N°2  
Cuivre  
Qté : 6

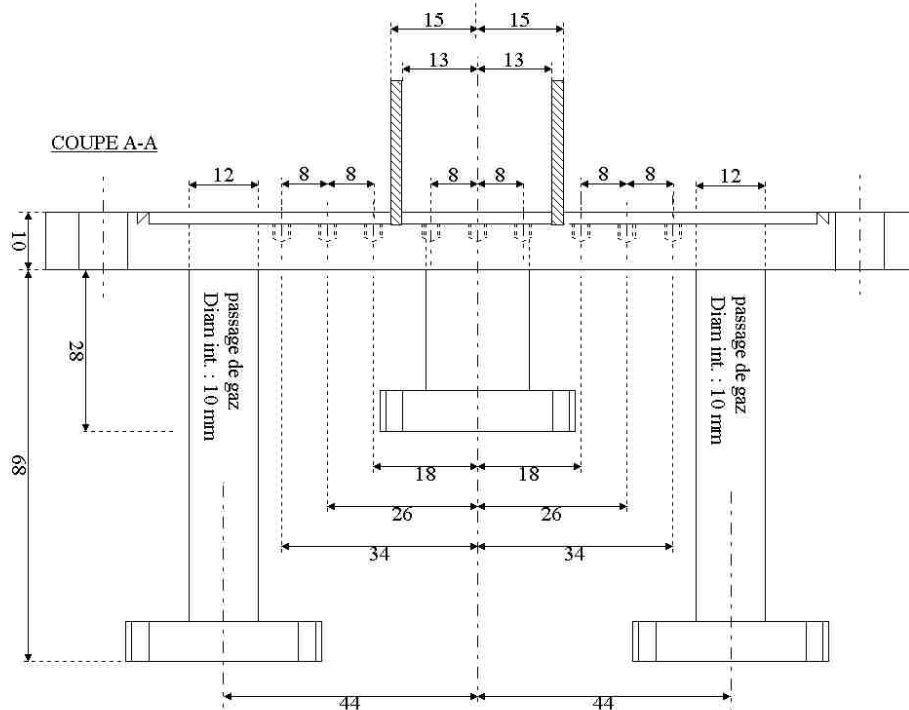
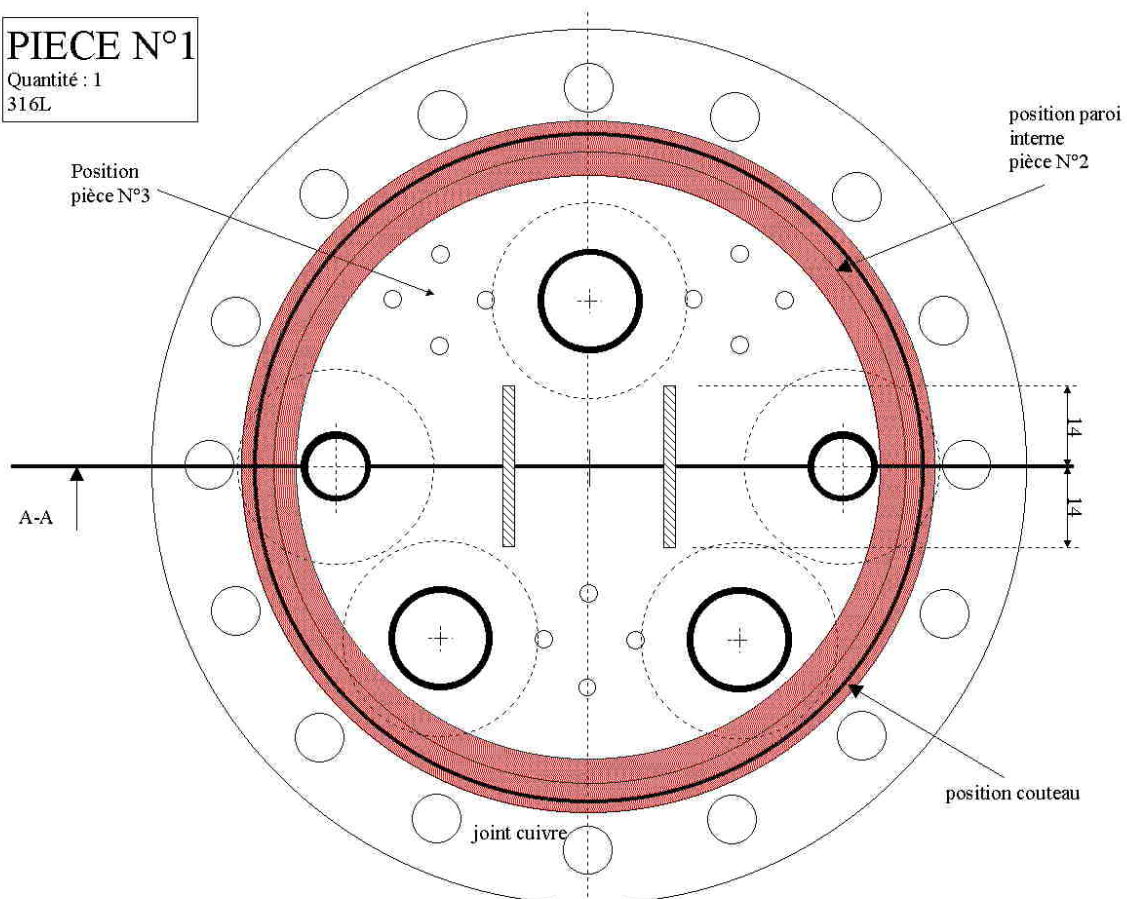


**PIECE 2**  
Quantité : 1  
316L

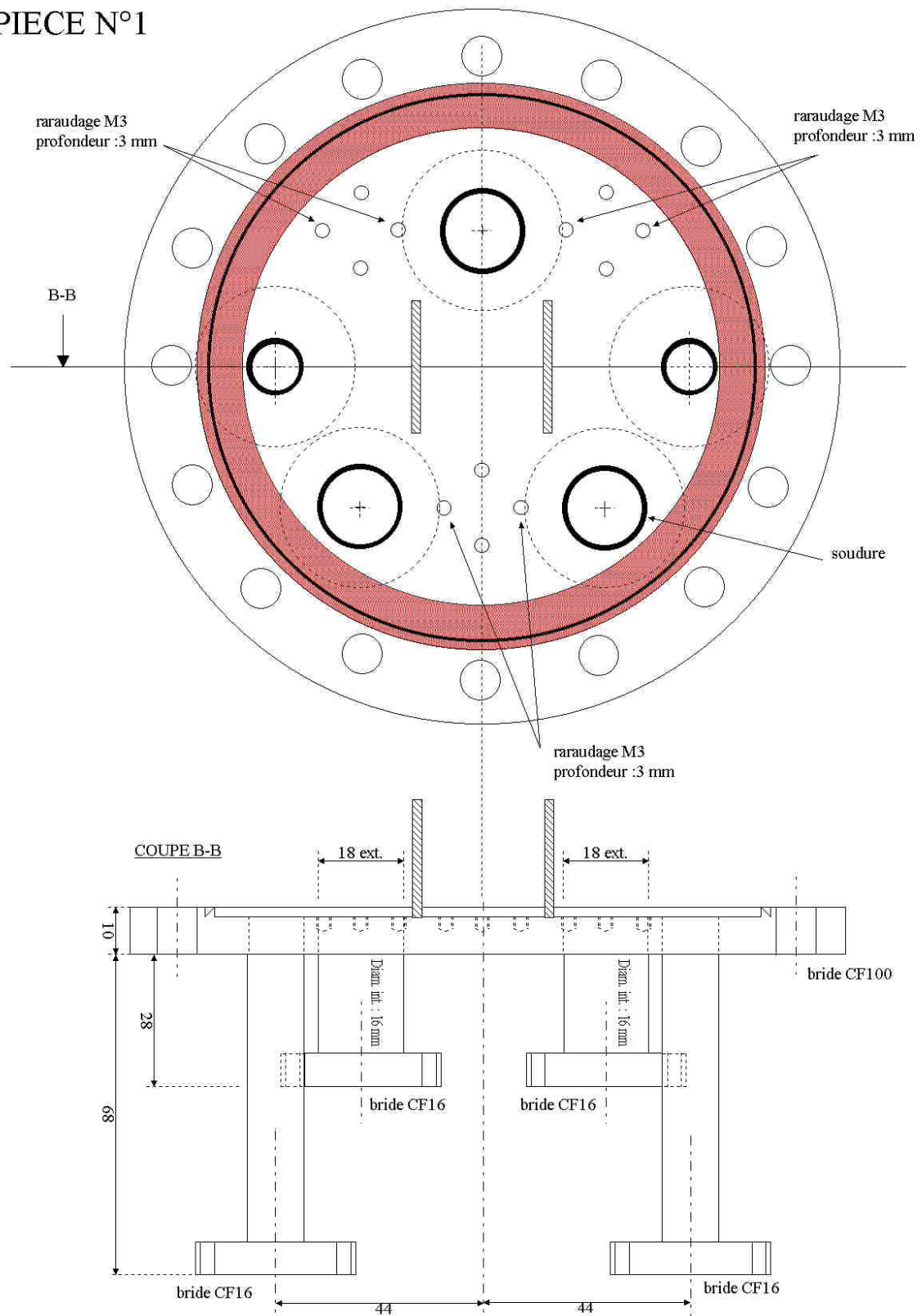




**PIECE N°1**  
Quantité : 1  
316L



## PIECE N°1



# PIECE N°1

